

УДК 541.64 : 537.311

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПИРОПОЛИМЕРЫ**Магрупов М. А.**

Предложены модели структуры полупроводниковых пирополимеров, объясняющие их электрические и парамагнитные свойства. Доказано возникновение парамагнитных кластеров при формировании таких полимеров, а также общность и термодинамическая выгодность этого процесса. Рассмотрены вопросы применения теории электропроводности гетерогенных материалов и теории протекания к полупроводниковым пирополимерам. Проанализированы явления переноса носителей заряда в таких полимерах с позиции теории электронных состояний неупорядоченных систем. Показано, что температурная зависимость электропроводности в широких интервалах температуры описывается законом Мотта. Выявлены количественные соотношения, характеризующие зависимость электрических параметров порошкообразных полупроводниковых пирополимеров от давления, рассмотрены взаимосвязи их электрических и парамагнитных свойств со структурой.

Библиография — 103 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2106
II. Особенности структуры пирополимеров и электропроводность	2107
III. Зависимость электропроводности от давления	2121
IV. О связи между количеством парамагнитных центров и электропроводностью	2125
V. Заключение	2128

I. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени синтезировано и исследовано достаточно много полимерных веществ с полупроводниковыми свойствами [1—14]. Удалось выявить некоторые особенности электрических [1—7], фотоэлектрических [1—4, 10, 13, 14], каталитических [1—3, 15, 16] и парамагнитных [1—3, 7, 16—22] свойств таких полимеров, осуществлена с их помощью оптическая запись информации [13, 14]. В работе [23] была предсказана возможность реализации сверхпроводимости с высокой критической температурой в полисопряженных полимерах; хотя это предсказание не подтвердилось, оно сыграло большую роль в развитии физики и химии молекул с сопряженными связями [16], фото- и радиационнохимическая устойчивость которых проанализирована в [24].

Выполнены обширные теоретические работы [16, 18—31] по исследованию электронной структуры и природы парамагнетизма полимеров с сопряженными связями, установлены в общих чертах свойства их молекул и объяснены экспериментальные результаты по оптическим спектрам последних. Среди этих исследований следует отметить работу А. А. Овчинникова [30, 31], который физически обосновал и теоретически доказал возможность реализации ферромагнетизма в органических альтернантных системах. Несмотря на достигнутые успехи, до сих пор отсутствует общая теория, описывающая физические свойства полимерных полупроводников. С другой стороны, возникает вопрос о том, нужно ли специально создавать такую теорию или свойства этих полимеров могут быть описаны в рамках теории неупорядоченных систем [32—42].

В данной статье сделана попытка рассмотреть с позиции теории

электрических свойств неупорядоченных систем связь электропроводности и парамагнетизма со структурой полупроводниковых пирополимеров, полученных в основном на базе полиакрилонитрила (ПАН). Выбор этих полупроводников обусловлен тем, что механизм термического превращения ПАН изучен достаточно полно [1, 8, 12, 43—51], а обзоры, посвященные исследованию полупроводниковых свойств его пирополимеров, написаны сравнительно давно [1, 2, 7].

Автор не ставил своей задачей охватить весь имеющийся материал по термическому превращению ПАН и исследованию образующихся при этом полупроводниковых продуктов. Рассмотрены только те работы, которые содержат данные о структуре, электрофизических и парамагнитных свойствах, а также те, результаты которых необходимы для построения конкретной модели структуры полупроводниковых пирополимеров.

II. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПИРОПОЛИМЕРОВ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Полупроводниковые пирополимеры могут быть рассмотрены как микрогетерогенные системы, состоящие из хорошо электропроводящих областей полисопряжения и барьерных прослоек между ними [1—3, 7]. Объемная доля областей полисопряжения определяется технологией получения пирополимеров; она постепенно увеличивается с повышением температуры термообработки образца, что сильно изменяет характер взаимодействия между этими областями [52, 53]. В связи с этим полупроводниковые пирополимеры, полученные при различных условиях, не могут быть описаны одним типом гетерогенной модели.

Для выяснения конкретной модели структуры гетерогенной системы прежде всего необходимо определить объемные доли, размеры, характер взаимодействия и распределения составляющих ее компонентов. Такое определение пока сделано только для полупроводниковых пирополимеров на основе ПАН [52—55].

1. Определение концентрации областей полисопряжения и параметров структуры полупроводниковых пирополимеров

Для определения концентрации компонентов гетерогенных систем на основе полупроводниковых пирополимеров целесообразно использовать изменение факторов экстенсивности с температурой термообработки ($T_{обр}$). Наиболее удобным и простым с точки зрения измерения фактором экстенсивности для таких систем является плотность, которая с повышением $T_{обр}$ полупроводниковых пирополимеров растет [53]. Последнее свидетельствует о том, что области полисопряжения являются более плотными образованиями, а прослойки между ними — более рыхлыми.

Плотность γ гетерогенной системы определяется выражением

$$\gamma = \sum_i V_i \gamma_i \quad (1)$$

где V_i — объемная доля, γ_i — плотность i -той фазы. В случае двухкомпонентной системы, каковыми в первом приближении можно представить полупроводниковые пирополимеры, выражение (1) имеет вид

$$\gamma = V_1 \gamma_1 + (1 - V_1) \gamma_2 \quad (2)$$

где γ_1 и γ_2 — плотности соответственно хорошо и плохо проводящих компонентов, V_1 — объемная доля областей полисопряжения. Очевидно,

что $V_2 = 1 - V_1$ есть объемная доля плохо проводящего компонента. Решив уравнение (2) относительно V_1 , получаем:

$$V_1 = \frac{\gamma - \gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2}. \quad (3)$$

В случае полупроводников ПАН при определении V_1 по формуле (3) авторы [52, 53] за величину γ_1 условно принимали значение плотности образца, полученного при 1100° , так как он в основном состоит из пространственно развитых областей полисопряжения, а за величину γ_2 — значение плотности образца, полученного при 200° , так как в нем доля областей полисопряжения незначительна. При таком подходе предполагается, что плотности хорошо и плохо электропроводящих компонентов не меняются с температурой термообработки ($T_{\text{обр}}$) образца, т. е. температура пиролиза действует в основном только на их объемные доли. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты исследования частотной зависимости электропроводности [56] и частотного спектра токовых шумов [57] в пиролизованном ПАН; из этих данных сделан вывод о сохранении основной структуры областей полисопряжения при повышении температуры пиролиза исходного полимера. Хотя на основе анализа процессов формирования полупроводниковых пирополимеров [44—51] можно заключить, что с повышением температуры термолиза образца как γ_1 , так и γ_2 должны слегка расти, но всегда должно выполняться неравенство $\gamma_1 > \gamma > \gamma_2$. Поэтому определяемые по (3) доли областей полисопряжения не должны сильно отличаться от истинных.

В табл. 1 [53] приведены рассчитанные по формуле (3) величины объемной доли областей полисопряжения в полупроводниковых пирополимерах ПАН в зависимости от температуры его термолиза. Там же приведены соответствующие одному парамагнитному центру (ПМЦ) величины среднего эффективного объема

$$\bar{v} = V_1/N \quad (4)$$

где N — число ПМЦ в 1 см^3 , и среднего линейного размера

$$L = (V_1/N)^{1/3} \quad (5)$$

ТАБЛИЦА 1

Зависимость концентрации ПМЦ и среднего расстояния d между ними, объемной доли V_1 , среднего объема \bar{v} , среднего линейного размера L областей полисопряжения и среднего расстояния S между их «поверхностями» от $T_{\text{обр}}$ образца ПАН (измерения проводились на воздухе) [53]

$T_{\text{обр}}, ^\circ\text{C}$	$10^{-19} N_1$ спинн/см ³	V_1	$\bar{v} (\text{\AA})^3$	$L, \text{\AA}$	$S, \text{\AA}$	$d, \text{\AA}$
300	$9,5 \cdot 10^{-2}$	0,07	$7,7 \cdot 10^4$	42,5	60,8	103,3
350	$3,3 \cdot 10^{-1}$	0,16	$5,0 \cdot 10^4$	36,9	30,7	67,5
400	1,1	0,24	$2,3 \cdot 10^4$	28,4	17,0	45,4
450	2,6	0,30	$1,2 \cdot 10^4$	22,8	11,1	33,9
500	6,7	0,38	$5,7 \cdot 10^3$	17,9	6,7	24,6
550	$1,1 \cdot 10$	0,44	$4,0 \cdot 10^3$	15,9	4,9	20,8
600	$1,5 \cdot 10$	0,51	$3,4 \cdot 10^3$	14,9	3,8*	18,7
650	$1,7 \cdot 10$	0,58	$3,3 \cdot 10^3$	15,0	3,0*	18,0
700	$1,3 \cdot 10$	0,62	$5,4 \cdot 10^3$	17,5	2,9*	20,4
750	5,1	0,72	$1,4 \cdot 10^4$	24,2	—	27,0
800	$1,4 \cdot 10$	0,81	$5,8 \cdot 10^3$	83,4	—	89,3
850	$5,2 \cdot 10^{-2}$	0,85	$1,6 \cdot 10^4$	117,7	—	124,4
900	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,88	$4,1 \cdot 10^4$	161,5	—	168,3
1000	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,95	$6,3 \cdot 10^4$	185,7	—	188,7

* Эти величины не имеют реального физического смысла.

областей полисопряжения. Если допустить, что неспаренные электроны распределены в образце равномерно и локализованы на отдельных атомах или в пределах координационной сферы последних, то соотношение

$$d = N^{-1/3} \quad (6)$$

определяет среднее расстояние между ПМЦ. С учетом (4)—(6) и предполагая, что области полисопряжения равномерно-случайно распределены по всему объему вещества, можно представить среднее эффективное расстояние S между их «поверхностями» выражением

$$S = \frac{1 - V_1^{1/3}}{N^{1/3}} \text{ или } S = d - L \quad (7)$$

Так как на величину N влияет кислород воздуха, то получаемые из (4)—(7) значения \bar{v} , L , d и S также зависят от условий, в которых определено N . Следует отметить, что V_1 и N (а, следовательно, \bar{v} , L , d и S) являются параметрами структуры полупроводниковых пирополимеров; их изменение в процессе формирования последних отражает характер накопления областей полисопряжения в зависимости от внешних факторов. Это иллюстрируют данные табл. 1, из которых видно, что с повышением температуры термообработки ПАН объемная доля областей полисопряжения, как и следовало ожидать, постепенно увеличивается, и, начиная с 600° , составляет больше 50% объема вещества; при этом расстояние между ними естественно сокращается.

Интересную информацию относительно характера накопления областей полисопряжения в процессе формирования полупроводниковых пирополимеров дает зависимость величины L от температуры термолиза образца. На первый взгляд постепенное уменьшение L с ростом температуры термообработки до 600° противоречит результатам, полученным при исследовании спектров поглощения [43] и флуоресценции [51] ПАН на различных стадиях его термообработки. Согласно этим данным, при углублении термолиза происходит процесс сшивки участков непрерывного сопряжения, что проявляется в перемещении спектра флуоресценции в близкую ИК-область и в увеличении поглощения на длинноволновом спаде, т. е. в росте длины блоков полисопряжения. Однако это кажущееся противоречие сразу же снимается, если исходить из механизма образования при термолизе ПАН [46, 51] полисопряженных систем, в которых имеет место распределение по размерам блоков полисопряжения [8]. Очевидно, скорость образования последних после начальной стадии формирования полупроводниковых пирополимеров при дальнейшем повышении $T_{\text{обр}}$ больше скорости их укрупнения и объединения, что приводит к увеличению N и уменьшению L . На этой стадии термообработки пирополимер обогащается областями полисопряжения

ТАБЛИЦА 2

Зависимость концентрации ПМЦ N , ширины линии ЭПР ΔH , среднего расстояния между ПМЦ d , среднего числа ПМЦ (K), образующих отдельные кластеры, и времени T_1 от $T_{\text{обр}}$ образца ПАН (измерения проводились в вакууме) [58]

ТТО, $^\circ\text{C}$	$10^{-19}N$, спин/см ³	ΔH , Э	d , Å	K	T_1 , с
300	$9,7 \cdot 10^{-1}$	16	46,9	2,2	$1,1 \cdot 10^{-2}$
400	6,0	15	26,5	36	$3,4 \cdot 10^{-3}$
500	$2,0 \cdot 10$	4,1	17,1	238	$2,1 \cdot 10^{-4}$
600	$2,9 \cdot 10$	1,8	15,1	753	$3,9 \cdot 10^{-5}$

преимущественно за счет увеличения их количества. Начиная с $T_{обр} > 600^\circ$, происходит как укрупнение самих областей полисопряжения, так и их объединение, что приводит к уменьшению числа ПМЦ (см. табл. 1).

Информацию об электронных состояниях полупроводниковых пирополимеров, характере распределения и взаимодействия составляющих их компонентов в микрообъеме можно получить путем анализа спектров ЭПР. Линии ЭПР полупроводников ПАН, полученных при $T_{обр} \leq 300^\circ$, $300^\circ < T_{обр} < 600^\circ$ и $T_{обр} \geq 600^\circ$, соответственно имеют гауссову, смешанную и лоренцову формы [55]. Ширина линии и время спин-решеточной релаксации T_1 уменьшаются с повышением $T_{обр}$ [58]. Исследования на образцах с различным количеством ПМЦ выявили, как и в случае термолитованного при различных температурах полифенилацетилена [59, 60], сильную концентрационную зависимость скорости спин-решеточной релаксации (табл. 2) [58]. Это указывает на возникновение в термолитованном ПАН с $T_{обр} > 300^\circ$ обменного взаимодействия между ПМЦ, которое усиливается с повышением температуры термолитованного полимера. Как известно [61], величина обменного взаимодействия сильно зависит от расстояния между ПМЦ и заметна при расстоянии < 10 Å. На основе этих данных можно заключить, что в пирополимерах ПАН с $T_{обр} > 300^\circ$ имеются ПМЦ, расстояние между которыми меньше 10 Å.

Если истинное расстояние между ПМЦ определяется формулой (6), то невозможно объяснить наличие обменного взаимодействия между ними, так как при максимальной концентрации ПМЦ полученное с помощью (6) значение $d \geq 18$ Å (табл. 1). Допустим, что в изготовленных при $T_{обр} > 300^\circ$ образцах неспаренные электроны делокализованы в отдельных областях полисопряжения, т. е. являются π -электронами. При этом расстояние между неспаренными электронами соседних областей полисопряжения в момент наибольшего их сближения равняется S и определяется формулой (7). В этом случае также невозможно объяснить наличие обменного взаимодействия между ПМЦ в образцах с концентрацией ПМЦ ниже $5 \cdot 10^{19}$ спин/см³. Чтобы избежать этих противоречий, следует допустить, что при $T_{обр} > 300^\circ$ в пирополимерах ПАН образуются кластеры (рои) ПМЦ, внутри которых расстояние между ПМЦ < 10 Å, т. е. обменный интеграл становится значительным. Образование парамагнитных кластеров при формировании полупроводниковых пирополимеров — прямое следствие эффекта локальной активации [62], который предсказывает преимущественное образование ПМЦ вблизи других ПМЦ. Этим же эффектом объяснили авторы работы [63] отклонение распределения ПМЦ от равномерно-случайного в поверхностно-модифицированном поливинилхлориде.

Для оценки среднего числа ПМЦ, образующих отдельные парамагнитные кластеры, можно использовать разработанный Ванниковым и сотр. метод [2, 7] определения среднего числа областей полисопряжения на единицу длины по данным вольт-амперной характеристики (ВАХ) образца. Этот метод основан на теории [64] ВАХ гетерогенных систем, состоящих из последовательно соединенных хорошо и плохо электропроводящих слоев, причем плохо электропроводящие слои играют роль барьера для носителей заряда. Если пренебречь сопротивлением областей полисопряжения, то плотность идущего через барьеры тока j в зависимости от приложенного напряжения определяется формулой Петрица [2]

$$j = Me\rho \left[\exp \left(- \frac{\varphi}{k_B T} \right) \right] \left[\exp \left(\frac{e \Delta V}{k_B T} \right) - 1 \right] \quad (8)$$

где p — средняя концентрация основных носителей тока в областях полисопряжения, φ — высота потенциального барьера, ΔV — падение напряжения на одном барьере, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, M — не зависящий от φ параметр, имеющий порядок тепловой скорости носителей заряда, e — заряд электрона. В области слабых полей $\Delta V \ll k_B T/e$ (8) принимает вид [2]

$$j = \frac{Mpe^2\Delta V}{k_B T} \exp\left(-\frac{\varphi}{k_B T}\right)$$

Обозначим количество последовательно соединенных областей полисопряжения на единицу длины через n_1 . Тогда следуя [2], для ΔV можно написать

$$\Delta V = V/n_1 l = E/n_1 \quad (9)$$

где V — напряжение на образце, E — напряженность поля, l — толщина образца. В области сильных полей $e\Delta V \gg k_B T$ (8) с учетом (9) принимает вид [2]

$$j = Mer \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (10)$$

где $\Delta E = \varphi - BV$, $B = e/n_1 l$. Найдя величину B с помощью вольт-амперной характеристики, можно определить величину n_1 .

Обменное взаимодействие возникает в результате перекрывания π -электронных облаков областей полисопряжения, образующих кластеры ПМЦ. При сильном обменном взаимодействии отдельные кластеры ПМЦ представляют собой единые спин-системы, т. е. внутри парамагнитных кластеров барьеры для носителей заряда практически прозрачны, и сопротивлением кластеров можно пренебречь по сравнению с сопротивлением высокоомных прослоек между ними. В связи с этим с помощью ВАХ определяется по существу число кластеров ПМЦ на единицу длины. Отношение

$$k = N/n_1^3 \quad (11)$$

определяет среднее число областей полисопряжения, образующих отдельные кластеры. Уравнение (11) определяет параметр структуры, ответственный за механизм электропроводности и парамагнитной релаксации.

Как видно из табл. 2, с повышением $T_{обр}$ размеры парамагнитных кластеров, характеризующиеся значением k , растут; в то же время уменьшается время спин-решеточной релаксации T_1 . Эти результаты указывают на то, что парамагнитная релаксация, как и в случае термализованного полифенилацетилена [59], идет через кластеры. Увеличение k с повышением $T_{обр}$ образца указывает также на то, что в полупроводниках ПАН с $T_{обр} < 350^\circ$ обменное взаимодействие происходит между соседними ПМЦ, а в образцах с $T_{обр} > 350^\circ$ такое взаимодействие проявляется и между ПМЦ, находящимися на расстоянии, много большем радиуса координационной сферы. В пользу такого заключения свидетельствует также постепенное исчезновение эффекта насыщения линии ЭПР по мере повышения $T_{обр}$ образца; начиная с $T_{обр} > 600^\circ$ полупроводники ПАН становятся ненасыщаемыми [58]. На основе этого факта можно заключить, что при $T_{обр} > 600^\circ$ в образцах существует обменное взаимодействие между парамагнитными кластерами.

Кластеризация ПМЦ при формировании полупроводниковых пирополимеров увеличивает степень делокализации π -электронов, что должно

приводить к уменьшению внутренней энергии системы; т. е. образование кластеров — термодинамически выгодный процесс. Кластеризация ПМЦ является в сущности самой ранней стадией процесса образования зародышей графитизации и может рассматриваться как процесс самоорганизации — образования упорядоченных структур в неупорядоченных системах. Выявлению общих закономерностей процессов самоорганизации в системах самой различной природы посвящена монография [65].

Таким образом, на основе изложенных выше данных можно заключить, что полупроводниковые пирополимеры с достаточно хорошим приближением можно рассматривать как микрогетерогенную двухкомпонентную электронно-неоднородную систему, состоящую из областей с большой и малой электропроводностью. Рассмотрим вопрос о применимости теории гетерогенных материалов к описанию их электропроводности.

2. Теория электропроводности неупорядоченных систем и электропроводность полупроводниковых пирополимеров

В рамках метода эффективной среды автор работ [66, 67] теоретически рассчитал электропроводности σ двухкомпонентных матричных систем, в которых одна из фаз образует матрицу при любой большей нуля

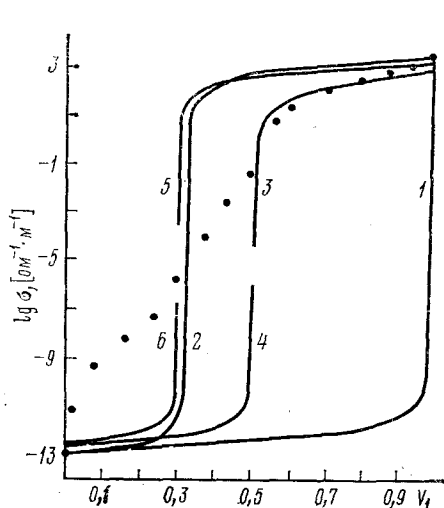


Рис. 1

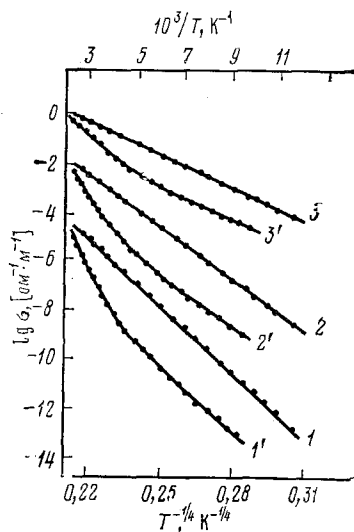


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость электропроводности от объемной доли областей полиспряжения в полупроводниковых пирополимерах ПАН; точки — экспериментальная зависимость $\sigma(V_1)$; сплошные линии — расчет: 1 — по (12); 2 — по (13); 3 — по (15) при $V_1=0,5$; 4 — по (17) при $V_c=0,5$; 5 — по (15) при $V_c=0,3$; 6 — по (17) при $V_c=0,3$

Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности полупроводниковых пирополимеров ПАН, полученных при $T_{обр}$, равной: 1, 1' — 400°; 2, 2' — 500°; 3, 3' — 600°. 1, 2, 3 и 1', 2', 3' — в координатах $\lg \sigma - T^{-1/4}$ и $\lg \sigma - T^{-1}$ [74]

концентрации, и статистических смесей, в которых частицы распределены хаотически и не образуют никаких регуляторных структур. Автор [66, 67] получил формулы (12) и (13) для матричных и для статистиче-

ских систем соответственно:

$$\sigma(V_1) = \sigma_2 \left[1 + \frac{V_1}{(1 - V_1)/3 + \sigma_2/(\sigma_1 - \sigma_2)} \right] \quad (12)$$

$$\sigma(V_1) = \frac{(3V_1 - 1)\sigma_1 + (3V_2 - 1)\sigma_2}{4} + \left[\frac{[(3V_1 - 1)\sigma_1 + (3V_2 - 1)\sigma_2]^2}{16} + \frac{\sigma_1\sigma_2}{2} \right]^{1/2} \quad (13)$$

(σ_1 , σ_2 , V_1 , V_2 — соответственно электропроводности и объемные доли хорошо и плохо электропроводящих компонентов гетерогенной системы).

Для описания концентрационной зависимости проводимости микрогетерогенных полупроводниковых пирополимеров уравнения (12) и (13), очевидно, не могут быть применены без введения дополнительной поправки, так как они получены для систем, состоящих из химически не связанных макроскопических областей (плотно спрессованных смесей частиц) с большой и малой электропроводностью. Однако отклонение экспериментальной зависимости $\sigma(V_1)$ от рассчитанной по формулам (12) и (13) дает определенную информацию о деталях модели структуры гетерогенных материалов. Это иллюстрируют приведенные на рис. 1 графики, построенные на основе данных табл. 1.

Видно, что экспериментальная и рассчитанная по формуле (12) кривые зависимости $\sigma(V_1)$ для полупроводниковых пирополимеров ПАН сильно различаются; следовательно, модель структуры двухкомпонентной матричной системы с равноудаленными изодиаметричными включениями, которая описывается уравнением (12), не подходит для описания полупроводниковых пирополимеров. Рассчитанная по формуле (13) зависимость $\sigma(V_1)$ близка к экспериментальной при $V_1 \geq 0,5$.

Как видно из рис. 1, формула (13) предсказывает существование некоторой критической концентрации $V_c \approx 0,333$ компонента с хорошей электропроводностью, начиная с которой проводимость двухкомпонентной системы резко растет. Это значит, что в системе при $V_1 > V_c$ должны образовываться пронизывающие всю систему кластеры, состоящие из частиц проводящего компонента. Таким образом, теория обобщенной проводимости Оделевского [67] для статистической двухкомпонентной смеси содержит в неявной форме важное понятие о существовании критической (пороговой) концентрации V_c :

$$\sigma(V_c) = \frac{\sigma_2 + \sqrt{\sigma_2^2 + 8\sigma_1\sigma_2}}{4} \quad (14)$$

Строгое математическое определение пороговой концентрации V_c (порога протекания) дали авторы работы [68], которые заложили начало теории протекания. Подробный анализ основ этой теории и ее приложения к расчету электрических параметров сильно неоднородных сред можно найти в превосходных обзорах [35, 36]. Результаты определения порогов протекания для задач связей (решетка типа алмаза) и узлов (простая кубическая решетка) близки к значениям, вытекающим из формулы (13) (см. табл. 5.1 в монографии [36]).

В рамках теории протекания [37, 38, 40] получены следующие зависимости: при $V_1 \geq V_c$

$$\sigma(V_1) = \sigma_1(V_1 - V_c)^t \quad (15)$$

$$\sigma(V_c) = \sigma_1(\sigma_2/\sigma_1)^s = \sigma_1 h^s; \quad (16)$$

и при $V_1 < V_c$

$$\sigma(V_1) = \sigma_2(V_c - V_1)^{-a} = \sigma_1 h(V_c - V_1)^{-a} \quad (17)$$

Здесь t , s и q (для трехмерных систем) равны [38]: $t=1,6$, $s \approx 0,62$ и $q = t/s - t$; σ_1 , V_1 и V_c — соответственно электропроводность, объемная доля и пороговая концентрация металлического компонента двухкомпонентной системы, σ_2 — электропроводность диэлектрического компонента. Если параметр $h = \sigma_2/\sigma_1$ очень мал, но конечен, то при достаточно малых значениях разности $V_1 - V_c$ диэлектрический компонент начинает шунтировать проводящий кластер; при этом особенность функции $\sigma(V_1)$ при $V_1 = V_c$ исчезает и $\sigma(V_1)$ становится гладкой функцией, монотонно возрастающей от σ_2 до σ_1 [38]. В непосредственной близости к V_c уравнения (15) и (17) нарушаются и переходят друг в друга [38]. Предполагают [37, 38], что в переходной области поведение $\sigma(V_1)$ определяется параметром $\Delta = h^m$, где $m = s/t$, который называется шириной перехода.

Формулы (15) и (17) хорошо описывают электропроводность двухкомпонентных систем, состоящих из веществ с резко отличающимися проводимостями. Примером таких систем могут служить керметы и вещества, испытывающие при изменении температуры фазовый переход первого рода диэлектрик — металл (например, окислы переходных металлов) [38]. Из-за неоднородности материала переход может быть «размазанным», и в некоторых областях системы он происходит при относительно низких температурах. В результате на фоне диэлектрика образуется металлическая фаза, объемная доля которой определяется температурой термообработки и с повышением ее изменяется от нуля до единицы [69].

Аналогичным образом можно представить процесс образования областей полисопряжения («металлической фазы») на фоне исходных полимерных диэлектриков — таких как полиакрилонитрил, поливинилхлорид, поливинилацетат, предварительно окисленные и сшитые полиолефины и некоторые смолы при их термообработке. Действительно, процесс формирования полупроводниковых пирополимеров с точки зрения структуры конечного продукта имеет много общего с переходом диэлектрик — металл. При использовании такой аналогии следует естественно иметь в виду, что природа этих переходов существенно различна: фазовый переход — это физическое превращение, а процесс формирования полупроводниковых пирополимеров — химическое превращение. Кроме того, в металле движение обобщественных электронов трехмерное (в очень тонких пленках двухмерное), а в цепочках блоков полисопряжения — одномерное [27] (невозможность существования одномерных металлов доказана в работе [70]). Поэтому задача об одномерной проводимости, имеющей место в длинных сопряженных молекулярных цепочках, является актуальной проблемой [27, 39].

Как видно из рис. 1, экспериментальная и рассчитанная по формуле (15) кривые, начиная с $V_1 \approx 0,5$, практически совпадают. Следовательно, для полученных нами [53] образцов термообработанного ПАН можно принять $V_c \approx 0,5$, что соответствует $T_{обр} \sim 600^\circ \text{C}$. Существование порога при большей концентрации, чем предсказывает теория протекания, говорит о высокой степени асимметрии в расположении проводящих и непроводящих областей [40].

Отклонение экспериментальной зависимости $\sigma(V_1)$ при $V_1 < V_c$ от кривой, рассчитанной по (17), по-видимому, можно объяснить туннелированием электронов сквозь диэлектрические прослойки.

Следует отметить то, что зависимости $\sigma(V_1)$, рассчитанные по (13), (15), (17), при $V_c \approx 0,333$ практически совпадают (ширина перехода $\Delta = h^m$ между (15) и (17) для случая полупроводниковых пирополимеров достаточно мала). Это дает основание сопоставить (14) с (16), что при-

водит к выражению:

$$h^s = \frac{h + \sqrt{h^2 + 8h}}{4} \quad (18)$$

Рассчитанная по (18) величина s для значений h от 10^{-4} до 10^{-16} лежит в интервале $0,57 \div 0,51$, причем с увеличением h она медленно растет.

Таким образом, электропроводность полупроводниковых пирополимеров, у которых объемная доля областей полисопряжения («металлической фазы») $V_1 > 0,5$, может быть описана в рамках теории протекания. Это в свою очередь дает основание заключить, что предложенный нами [53] способ определения объемной доли областей полисопряжения в подобных материалах правильно учитывает особенности их структуры.

Важную информацию о механизме проводимости дает исследование ее температурной зависимости. Такая зависимость для полупроводниковых пирополимеров изучена в ряде работ [1—7, 71—73]. Большинство экспериментальных данных с некоторыми отступлениями следуют в линейной зависимости $\lg \sigma$ от T^{-1} . В ряде случаев на графике зависимости $\lg \sigma$ от T^{-1} имеются изломы. Например, авторы работы [72], изучая температурную зависимость проводимости термолизированных образцов ПАН в интервале $1,7 \div 700$ К, обнаружили пять линейных областей; кроме того, отмечено уменьшение энергии активации проводимости с понижением температуры. Природа такого изменения проводимости с температурой объяснена [74—76] в рамках теории электронных свойств неупорядоченных материалов [35, 36].

Известно [35], что температурная зависимость прыжковой проводимости в режиме постоянной энергии активации имеет вид

$$\sigma = \sigma_3 \exp\left(-\frac{\epsilon_3}{k_B T}\right) \quad (19)$$

Энергия активации (ϵ_3), соответствующая данной температуре, определяется производной $-\left[d(\ln \sigma)/d(k_B T)\right]^{-1}$. С учетом этого из закона Мотта

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-(T_0/T)^{1/4}\right] \quad (20)$$

где T_0 и σ_0 — параметры конкретно используемой модели, следует, что ϵ_3 выражается соотношением

$$\epsilon_3 = \frac{1}{4} T_0^{1/4} k_B T^{3/4} \quad (21)$$

и монотонно убывает с понижением температуры пропорционально $T^{3/4}$.

Для T_0 и σ_0 Мотт [41] предлагает использовать выражения

$$T_0 = \frac{\beta}{k_B g(\mu) a^3} \quad (22)$$

$$\sigma_0 = \frac{3e^2 v \Phi_0}{2} \left(\frac{g(\mu) a}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \quad (23)$$

где a — радиус близких к уровню Ферми локализованных состояний, $g(\mu)$ — плотность состояний на уровне Ферми, e — заряд электрона, v — частота фонона, $\Phi_0 \simeq 1$ — константа и $\beta = 21,2 \pm 1,2$ — коэффициент, найденный с помощью теории протекания [36].

Как видно из рис. 2, температурная зависимость электропроводности в интервале $100 \div 450$ К хорошо укладывается в координатах $\lg \sigma - T^{-1/4}$ на прямую линию, и следовательно, описывается законом Мотта (20).

ТАБЛИЦА 3

Зависимость параметров образца ПАН от температуры термообработки [74]

$T_{\text{обр}}, ^\circ\text{C}$	$10^{-8} \cdot T_0$, К	$\sigma_{\text{м}}^{**}$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$10^{15} \cdot a^*$, см	$g(\mu)^*$, $\text{В}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$	$10^8 \cdot s/2$	$g(\mu)$, $\text{ЭВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ (расчет по (22))	$g(\mu)$, $\text{ЭВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ (расчет по (23))	$10^{-17} \cdot n$	$10^{-5} \mu_a$
400	1,8 · 10	6,1 · 10 ¹²	1 · 10 ⁻⁵	1 · 10 ⁵⁵	4,7	1,3 · 10 ¹⁷	2,2 · 10 ⁴⁴	1,6 · 10	2,4 · 10 ⁵
500	6,7	5,9 · 10 ¹⁰	1,7 · 10 ⁻³	5,7 · 10 ⁴⁹	2,4	2,8 · 10 ¹⁸	7,1 · 10 ³⁹	8,2	4,5 · 10 ³
600	1,13	3,5 · 10 ⁷	7,1	4,8 · 10 ³⁸	1,3	6,5 · 10 ²⁰	2,6 · 10 ³³	3,8	5,7

* Эти значения получены совместным решением уравнений (22), (23) с использованием данных рис. 2.

ТАБЛИЦА 4

Зависимость энергии активации полупроводников на основе ПАН, полученных при 400, 500 и 600°, от температуры измерения (значения ϵ_3 (эксп) получены с помощью формулы (19), ϵ_3 (расч) — формулы (21)) [75]

$T_{\text{обр}} = 400^\circ \text{C}$			$T_{\text{обр}} = 500^\circ \text{C}$			$T_{\text{обр}} = 600^\circ \text{C}$		
T , К	ϵ_3 (эксп), ЭВ	ϵ_3 (расч), ЭВ	T , К	ϵ_3 (эксп), ЭВ	ϵ_3 (расч), ЭВ	T , К	ϵ_3 (эксп), ЭВ	ϵ_3 (расч), ЭВ
112÷124	0,165	0,159	105÷113	0,120	0,114	102÷108	0,072	0,077
148÷162	0,190	0,191	133÷147	0,140	0,137	116÷126	0,083	0,082
178÷194	0,223	0,219	174÷190	0,170	0,167	135÷151	0,093	0,093
210÷232	0,257	0,249	230÷264	0,215	0,210	168÷188	0,110	0,109
238÷280	0,282	0,280	307÷425	0,280	0,282	202÷232	0,125	0,127
298÷431	0,364	0,361	—	—	—	270÷374	0,176	0,171

Совместное решение уравнений (22) и (23) с использованием данных рис. 2, как видно из табл. 3 [74], дает неправдоподобные значения как для a , так и для $g(\mu)$. Аналогичные результаты получены в случае полиаценовых сополимеров хинон-радикального типа [77]. Поэтому для определения $g(\mu)$ за величину принимали половину среднего расстояния между областями полисопряжения, определяемого по формуле (7). В этом случае вычисленные по (22) значения $g(\mu)$ являются вполне вероятными, в то время как расчет по (23) дает нереальные с точки зрения физического смысла результаты (см. табл. 3), т. е. уравнение (23) неприменимо к полимерным полупроводникам. Из рис. 2 видно, что температурная зависимость проводимости в узких областях температур укладывается в координатах $\lg \sigma - T^{-1}$ на прямую линию, а величины ϵ_3 , соответствующие этим интервалам температур, монотонно уменьшаются с понижением температуры (табл. 4) [75] и выражаются соотношением (21).

Природа температурной зависимости электропроводности полупроводниковых пирополимеров связана с их структурой. Как отмечено выше, пирополимеры могут быть представлены как микрогетерогенные системы, состоящие из областей полисопряжения с хорошей электропроводностью и диэлектрических прослоек между ними. Расстояние между областями полисопряжения и их кластерами должны иметь некоторый набор значений, так как образование их центров в пирополимерах в процессе пиролиза носит случайный характер. Такие неоднородные системы, по-видимому, можно моделировать сеткой случайных сопротивлений Миллера и Абрахамса [35, 36]. Здесь аналогом доноров служат области полисопряжения, а диэлектрические прослойки являются аналогом сопротивлений перехода носителей тока между первыми. При низких тем-

пературах основной вклад в проводимость вносят барьерные прослойки с малыми значениями ϵ_3 . С повышением температуры начинают вносить вклад и прослойки с относительно большими значениями ϵ_3 .

Выражение для электропроводности имеет вид

$$\sigma = en\mu \quad (24)$$

где n и μ — концентрация и подвижность носителей заряда соответственно. В случае полупроводниковых пирополимеров под n следует понимать среднее число областей полисопряжения и их кластеров, внутри которых барьеры для носителей заряда практически прозрачны, поэтому

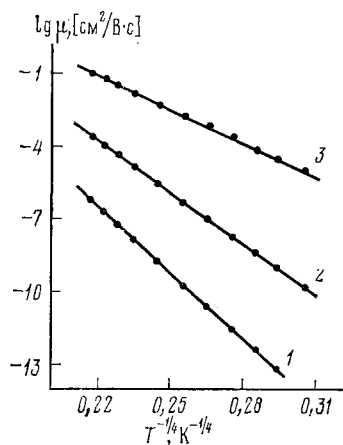


Рис. 3

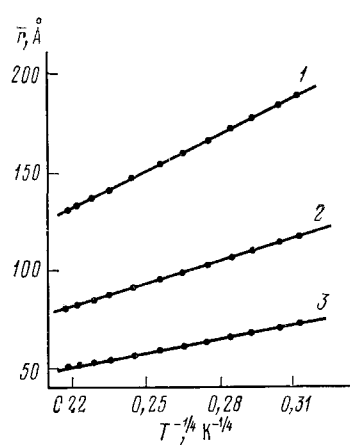


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость подвижности носителей заряда μ для полупроводниковых пирополимеров ПАН, полученных при: 1 — 400°, 2 — 500° и 3 — 600° [75]

Рис. 4. Температурная зависимость средней длины прыжка носителей заряда в полупроводниковых пирополимерах ПАН, термообработанного при: 1 — 400°, 2 — 500° и 3 — 600° [75]

$n < N$. Электропроводность обусловлена в основном перескоками носителей заряда между областями полисопряжения и их кластерами.

В таких полупроводниках увеличение проводимости с температурой в основном связывают с ростом μ [1—4, 7, 73]; следовательно, можно написать

$$\mu = \mu_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}] \quad (25)$$

$$\sigma_0 = en\mu_0 \quad (26)$$

где μ_0 — постоянная, не зависящая от температуры измерения. Величины n , определенные на основе ВАХ по формуле (10), и μ_0 , приведены в табл. 3. Как видно из рис. 3, с повышением температуры термообработки образца μ растет. Таким образом, полупроводниковые пирополимеры являются сильно неоднородными системами, проводимость которых в широком интервале температур является проводимостью с переменной длиной прыжка. Температурная зависимость средней длины прыжка \bar{r} описывается выражением [36]

$$\bar{r} = \frac{1}{2,73} a (T_0/T)^{1/4}$$

С повышением $T_{\text{обр}}$ средняя длина прыжка уменьшается (рис. 4). Сопоставление данных рис. 3 и табл. 4 показывает, что большему значению энергии активации соответствует большее значение подвижности.

Как видно из рис. 3, подвижности носителей заряда в полупроводниковых пирополимерах имеют очень низкие значения. Иоффе и Регель [32—34] при попытке объяснить низкие значения подвижности носителей заряда в аморфных и жидких полупроводниках различной природы столкнулись с некоторыми принципиальными трудностями, сущность которых сводится к следующему.

Подвижность μ и соответствующая средняя длина свободного пробега l носителей заряда с эффективной массой m^* при комнатной температуре связаны соотношением [33, 34]

$$l \simeq 10^{-8} \mu (m^*/m)^{1/2}$$

где m — масса электрона. Как показано в [33, 34], для электронных полупроводников средняя длина свободного пробега лежит в пределах от 10^{-9} до 10^{-4} см, межатомные расстояния $r \simeq (3 \div 5) \cdot 10^{-8}$ см, длина волны свободных электронов и дырок,двигающихся с тепловой скоростью при комнатной температуре, $\lambda \simeq 7 \cdot 10^{-7}$ см. При этом оказывается, что $l < \lambda$ для всех полупроводников с подвижностью $\mu < 100 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $l < r$ для $\mu < 5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Однако свободное направленное движение с некоторой средней скоростью имеет место только на расстоянии l . Поэтому ясно, что для всех полупроводников с $\mu < 100 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ понятие скорости носителей заряда теряет свой смысл [33, 34]. Следовательно, как подчеркивали Иоффе и Регель, понятие о средней длине свободного пробега носителей заряда и об их подвижности не имеет никакого физического смысла для полупроводников, у которых $l < \lambda$ (тем более для случая $l < r$), так как согласно квантовомеханическим представлениям электрон считается «размазанным» на участке длиной λ .

Рассматривая явление переноса заряда как своеобразную химическую реакцию с энергией активации E , Иоффе и Регель температурную зависимость подвижности носителей заряда при малости приложенного электрического поля выразили в виде:

$$\mu \sim \exp(-E/k_B T).$$

Согласно этому выражению, в полупроводниках с низкой подвижностью носителей заряда величина μ экспоненциально растет с температурой. Малая величина подвижности, возрастающая с температурой, предполагает активационный механизм переноса носителей заряда через потенциальный барьер.

Авторы работ [32—34] заложили основы развития исследований физических свойств неупорядоченных систем — аморфных и жидких полупроводников, в которых ближний структурный порядок играет решающую роль в формировании энергетического спектра электронов и определяет локализацию электронных состояний по мере роста фактора структурного разупорядочения [42]. Отметим, что авторы [33, 34] считают, что в случае полупроводников с низкими значениями подвижности целесообразно заменить термин «подвижности» понятием частоты перехода между локализованными состояниями. Из приведенных выше данных следует, что повышение температуры увеличивает частоту переноса (вероятность перехода) носителей заряда между областями поляризации и их кластерами в полупроводниковых пирополимерах.

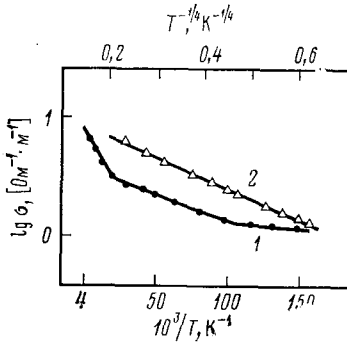


Рис. 5

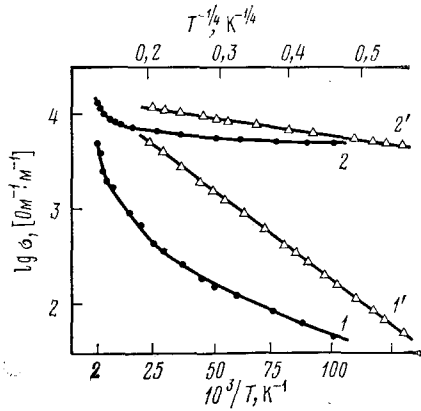


Рис. 7

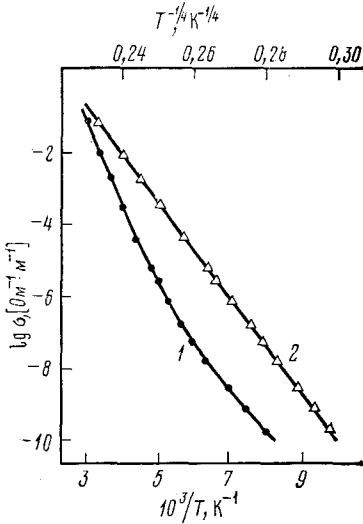


Рис. 6

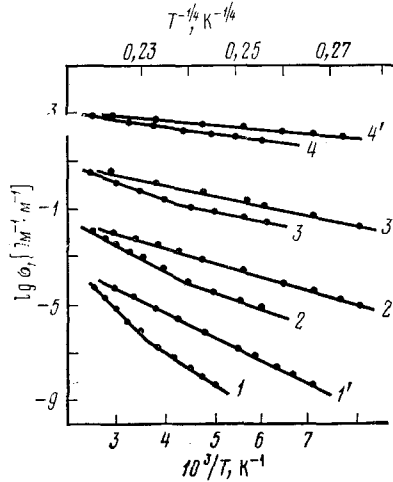


Рис. 8

Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности сополимера дианацетилен с ацетиленом: 1 — в координатах $\lg \sigma - T^{-1}$, из [6]; 2 — эти же данные обработаны в координатах $\lg \sigma - T^{-1/4}$

Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности радиационно-термического модифицированного образца полиэтилена с температурой термообработки 445°, иодированного при 240°: 1 — в координатах $\lg \sigma - T^{-1}$; 2 — эти же данные обработаны в координатах $\lg \sigma - T^{-1/4}$

Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности термолитованного при 800° (1) и 850° (2) ПАН: 1, 2 — из работы [72], в координатах $\lg \sigma - T^{-1}$; 1', 2' — эти же данные обработаны в координатах $\lg \sigma - T^{-1/4}$

Рис. 8. Температурная зависимость электропроводности ПАН, термолитованного при 400° (1), 500° (2), 600° (3) и 700° (4): 1, 2, 3, 4 — из работы [73] в координатах $\lg \sigma - T^{-1}$; 1', 2', 3' и 4' — эти же данные обработаны в координатах $\lg \sigma - T^{-1/4}$

Развитая выше интерпретация температурной зависимости электропроводности имеет силу и для всех полупроводниковых полимеров. Для иллюстрации сказанного мы обработали данные работ [6, 7, 72, 73] в рамках закона (20) Мотта. Как видно из рис. 5—8, кривые температурной зависимости электропроводности разных образцов преобразуются в прямые в координатах $\lg \sigma - (1/T)^{1/4}$.

Следует отметить, что необходимым условием прыжковой проводимости является наличие свободных мест на донорах (в случае полупроводниковых пирополимеров — на блоках или областях полисопряжения), что может быть обеспечено только компенсацией полупроводника [35, 36]. Следовательно, вывод [77] о том, что процесс формирования полупроводниковых пирополимеров приводит к значительной их компенсации, является правильным.

В заключение следует отметить, что мы рассматривали модель, в которой плотность локализованных состояний не зависит от энергии. В такой модели область применимости закона (20) Мотта не ограничена ни при высоких, ни при низких температурах [36]. Как видно из рис. 2, 6—8, закон Мотта соблюдается в широком интервале температур (10—600 К). Поэтому можно заключить, что в полупроводниковых пирополимерах реализуется ситуация, когда плотность состояний в широкой температурной области можно считать постоянной.

Из изложенных выше данных следует, что полупроводниковые пирополимеры с точки зрения конкретной модели их структуры можно разделить на три группы. Первую группу составляют полупроводниковые пирополимеры, в которых расположенные на разных расстояниях друг от друга области полисопряжения с повышением температуры термолиза постепенно переходят от изолированных состояний в состояние, когда между ними возникает слабое обменное взаимодействие, но не образуется связанная сплошная фаза. При этом форма линий ЭПР из гауссовой преобразуется в смешанную — лоренцеву в центре, гауссову на крыльях, и линия обладает эффектом насыщения. Объемная концентрация областей полисопряжения к концу температурного интервала, в котором формируются полупроводниковые пирополимеры первой группы, составляет ~ 40 —50%. Верхний предел указанного температурного интервала зависит от природы и структуры исходного полимера, а также от условий термолиза. В случае ПАН в первую группу входят его полупроводники, термолизированные при температуре $< 600^\circ$. С точки зрения рассматриваемой модели, образцы этой группы, которые являются достаточно высокоомными, приближенно можно представить как двухкомпонентную систему, в которой области полисопряжения (или их кластеры) играют роль хорошо электропроводящего включения; плохо электропроводящий компонент образует связанную матрицу. Расстояние между областями полисопряжения, т. е. толщина плохо электропроводящего компонента, имеет реальный физический смысл и определяет высоту потенциального барьера для носителей тока.

Вторую группу составляют полупроводниковые пирополимеры, полученные в области температур, где наблюдаются экстремальные точки в зависимости количества ПМЦ от температуры термолиза. Линия ЭПР этих полупроводников имеет лоренцеву форму и не обладает эффектом насыщения. Как видно из табл. 1, при получении полупроводников на базе ПАН этой области температур соответствует интервал 600 — 700° . Образцы, полученные в этом интервале температур, можно представить как статистическую смесь хорошо и плохо проводящих компонентов, причем как первый, так и второй компонент представляют собой связанные фазы. Другими словами, в начале этого интервала $T_{\text{об}}$ впервые

образуется бесконечный кластер из хорошо проводящего компонента, т. е., начиная с $T_{\text{обр}} \geq 600^\circ$, имеем $V_1 \geq V_c$. Подтверждением такого заключения является низкая величина энергии активации проводимости при относительно высоком значении удельного сопротивления [53]. Величины S для этих образцов (см. в табл. 1 цифры со звездочкой) не имеют реального физического смысла, они характеризуют средние эффективные расстояния между областями полисопряжения, для случая, если бы последние были равномерно распределены в плохо проводящей матрице.

Третью группу составляют полупроводниковые пирополимеры, в которых области полисопряжения сильно взаимодействуют между собой и, главное, занимают подавляющую часть объема вещества, образуя сплошную фазу (бесконечные кластеры). Пирополимеры этой группы образуются при температуре, выше той, начиная с которой наблюдается уменьшение количества ПМЦ с повышением $T_{\text{обр}}$. Образцы этой группы можно рассматривать как матричные системы, в которых роль матрицы играют пространственно развитые области полисопряжения со случайно распределенными высокоомными микроскопическими включениями, доля которых с повышением $T_{\text{обр}}$ уменьшается. В качестве высокоомных включений могут служить диэлектрические примеси, дефекты и поры, образующиеся при термоллизе исходного полимера. Для этих образцов вместо величины S целесообразно рассматривать расстояние между высокоомными включениями. Если предположить, что количество последних одного порядка с количеством ПМЦ, то расстояние между высокоомными включениями имеет порядок величины L .

Следует отметить, что температура перехода полупроводниковых пирополимеров из одной группы в другую зависит от структуры исходного полимера и от условий его термообработки. Например, минеральные подложки в случае полупроводников на основе ПАН снижают температуру перехода на $100\text{--}150^\circ$ [78].

III. ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Если описанные выше гетерогенные модели структуры полупроводниковых пирополимеров являются правильными, то зависимость параметров электропроводности (σ) от давления (p) должна уменьшаться с повышением температуры термолиза полимера, т. е. с увеличением в образце концентрации областей полисопряжения, так как последние, как отмечено, являются более плотными образованиями по сравнению с высокоомными прослойками между ними. Другими словами, по тензочувствительности полупроводниковые пирополимеры должны располагаться в ряд: I группа > II группа > III группа. Это заключение будет верным, если давление в основном действует на высоту потенциальных барьеров, которые разделяют области с делокализованными электронами [79, 80].

Кроме выяснения этого вопроса — исследование влияния давления на параметры электропроводности полупроводниковых пирополимеров — необходимо для выявления возможности использования последних в качестве рабочего тела в тензодатчиках и для учета контактных явлений между частицами порошкообразных образцов при измерении и интерпретации их электрических свойств. Последнее особенно важно, так как многие полупроводниковые полимеры могут быть получены только в виде непрессующихся порошков. В связи с этим возникает задача о том, при каких значениях давления порошкообразные образцы ведут себя как монолитные образования и как определить электрические параметры, соответствующие монолитному состоянию порошка при

$p \rightarrow 0$ или при атмосферном давлении, т. е. как найти параметры электропроводности отдельных частиц порошка.

В работах [79, 80] изучено влияние всестороннего сжатия на электропроводность и термо-э.д.с. термически обработанного при 600 и 650° вслокна ПАН. По мнению авторов [79], для подобных исследований не подходят порошкообразные образцы, так как их сопротивление зависит от контактов между частицами, тогда как волокна представляют собой монолитные образования. Однако волокна не позволяют получить сведения о переносе носителей заряда в широком интервале давлений, так как они разрушаются при нагрузке > 8 кбар [1]. В работах [81, 82] в интервале давлений от атмосферного до 30 кбар исследовано влияние квазивсестороннего давления на параметры электропроводности порошкообразных полупроводниковых пирополимеров на базе ПАН с $T_{обр}$ 300—900°. Поскольку в этих работах получены ответы на поставленные выше вопросы, несколько подробнее проанализируем их результаты.

На рис. 9 [82], где приведена зависимость σ от p , видны две области: в первой из них с повышением p до $3,4 \cdot 10^8$ Па σ резко растет, что связано с уплотнением порошкообразного образца и увеличением контактной поверхности между его частицами. Известно [83], что средняя пористость пресс-порошка в зависимости от прилагаемого давления монотонно убывает и при определенном давлении становится равной нулю; при этом плотность и σ образца становятся равными плотности и σ отдельных частиц порошка. Из рис. 9 видно, что для порошков термообработанного ПАН величина такого давления лежит в области 3500—4000 кГ/см². Примерно с этих значений давления начинается вторая область, где экспериментальные точки в координатах $\lg \sigma - p$ практически укладываются на прямые, описываемые уравнением:

$$\sigma = \sigma_{p=0} \exp\left(\frac{ap}{k_B T}\right) \quad (27)$$

где a — константа.

Предэкспоненциальный множитель $\sigma_{p=0}$ в случае монолитного образца соответствует удельной электропроводности в отсутствие давления [79]. Для порошкообразного образца $\sigma_{p=0}$ характеризует электропроводность при давлении, равном нулю, когда проводимость не зависит от контактов между частицами, т. е. $\sigma_{p=0}$ соответствует монолитному состоянию порошка $p=0$. Истинное значение $\sigma_{p=0}$ для порошка определяется экстраполяцией линейной части зависимости $\lg \sigma - p$ к $p=0$. Определенные таким образом значения $\sigma_{p=0}$ и результаты расчета величины a по формуле (27) для образцов ПАН, термообработанных при различных температурах, приведены в табл. 5 [82]. С повышением $T_{обр}$ значение a уменьшается, а $\sigma_{p=0}$ увеличивается. Последняя совпадает с величиной σ_{20° , найденной из зависимости $\lg \sigma$ от T^{-1} при давлении

ТАБЛИЦА 5

Зависимость $\sigma_{p=0}$ и величины a от температуры термообработки ($T_{обр}$) ПАН [82]

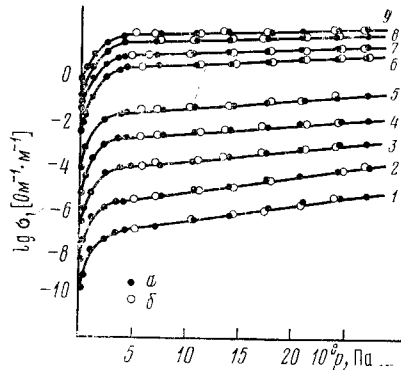
$T_{обр}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{p=0}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$10^{-6} a, \text{эВ} \cdot \text{см}^2 / \text{КГ}$	$T_{обр}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{p=0}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$10^{-6} a, \text{эВ} \cdot \text{см}^2 / \text{КГ}$
400	$3,97 \cdot 10^{-10}$	4,2	650	$3,97 \cdot 10^{-2}$	1,1
450	$1,41 \cdot 10^{-8}$	3,68	700	$1,58 \cdot 10^{-1}$	0,9
500	$6,25 \cdot 10^{-7}$	2,65	750	$8,85 \cdot 10^{-1}$	0,6
550	$1,77 \cdot 10^{-5}$	1,84	800	1,77	0,36
600	$2,94 \cdot 10^{-5}$	1,69			

3500 кГ/см². На основе этого факта и в силу приведенного выше определения $\sigma_{p=0}$ можно написать, что

$$\sigma_{p=0} = \sigma_3 \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{k_B T}\right) \quad (28)$$

где ε_3 — термическая энергия активации проводимости при нулевом давлении. Следовательно, (28) описывает температурную зависимость

Рис. 9. Зависимость электропроводности σ от давления p для порошкообразных полупроводников ПАН, полученных при: 1 — 400°, 2 — 450°, 3 — 500°, 4 — 550°, 5 — 600°, 7 — 700°, 8 — 750° и 9 — 800°; а — повышение, б — понижение давления



прыжковой проводимости в режиме постоянной энергии активации при нулевом давлении.

На основе формул (27) и (28) для температурной зависимости электропроводности при наличии внешнего давления может быть получено выражение

$$\sigma = \sigma_3 \exp\left(-\frac{\varepsilon_3 - ap}{k_B T}\right). \quad (29)$$

Из этого выражения следует, что a есть величина, зависящая от природы вещества и характеризующая удельное уменьшение энергии активации электропроводности полупроводниковых пирополимеров под влиянием единичного давления, т. е.

$$\varepsilon_3' - \varepsilon_3'' = -a(p_1 - p_2) \text{ или } \Delta\varepsilon = -a\Delta p \quad (30)$$

где ε_3' и ε_3'' — энергии активации проводимости при давлениях p_1 и p_2 соответственно. Действительно, как видно из данных табл. 6 [82], энергия активации проводимости линейно уменьшается с повышением давления в соответствии с уравнением (30). Путем экстраполяции этой за-

ТАБЛИЦА 6

Параметры электропроводности образцов термообработанного ПАН при различных давлениях [82]

$10^3 p$, кГ/см ²	$T_{\text{обр}} = 400^\circ \text{C}$			$T_{\text{обр}} = 550^\circ \text{C}$			$T_{\text{обр}} = 700^\circ \text{C}$		
	$\sigma_{20^\circ \text{C}}$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	σ_3 , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	ε_3 , эВ	$\sigma_{20^\circ \text{C}}$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	σ_3 , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	ε_3 , эВ	$\sigma_{20^\circ \text{C}}$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	σ_3 , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	ε_3 , эВ
0,001*	$1,41 \cdot 10^{-12}$	$7,80 \cdot 10^{-6}$	0,39	$4,17 \cdot 10^{-8}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	0,26	$3,57 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	0,13
4,00	$7,04 \cdot 10^{-10}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$	0,37	$2,24 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$	0,25	$1,77 \cdot 10^{-1}$	14,1	0,11
10,80	$2,32 \cdot 10^{-9}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	0,34	$4,17 \cdot 10^{-5}$	$3,94 \cdot 10^{-1}$	0,23	$2,24 \cdot 10^{-1}$	12,0	0,10
18,00	$7,61 \cdot 10^{-9}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$	0,31	$6,10 \cdot 10^{-5}$	$3,84 \cdot 10^{-1}$	0,22	—	—	—
21,40	$1,26 \cdot 10^{-8}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$	0,30	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$3,80 \cdot 10^{-1}$	0,21	$3,71 \cdot 10^{-1}$	13,4	0,09

* Данные, соответствующие виброуплотненному состоянию порошка в кварцевых цилиндрах при атмосферном давлении.

висимости к нулевому давлению можно найти энергию активации проводимости «монокристаллического» состояния порошка в отсутствие давления. Найденные таким образом значения энергии активации проводимости на 0,01—0,02 эВ меньше, чем значения, соответствующие виброуплотненному состоянию порошка.

Следует отметить, что в линейной области $\lg \sigma - p$ изменение σ с давлением является обратимым (см. рис. 9); следовательно, в этой области (при $p \geq 3500$ кГ/см²) порошкообразные полупроводниковые пирополимеры проявляют свойства монокристаллического образования. Исследования

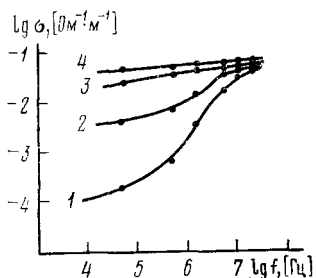


Рис. 10

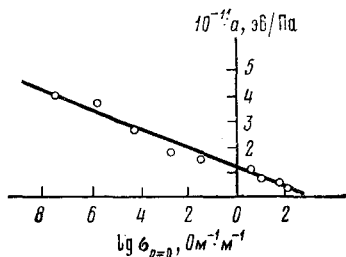


Рис. 11

Рис. 10. Зависимость электропроводности в переменном поле от частоты для термообработанного при 600° образца ПАН при давлениях: 1 — атмосферное давление; 2 — $1,0 \cdot 10^3$; 3 — $3,5 \cdot 10^3$, 4 — $1 \cdot 10^4$ кГ/см² [82]

Рис. 11. Зависимость предэкспоненциального множителя $\sigma_{p=0}$ в соотношении (27) от величины константы a для термообработанных образцов ПАН [82]

проводимости образцов под давлением в переменном поле подтвердили это предположение. Так как проводимость волокна (монокристаллического образования) термолизованного ПАН не зависит от частоты [79], то постепенное уменьшение частотной зависимости проводимости по мере повышения давления (рис. 10) является доказательством сделанного выше заключения.

В 1960 г. Тальрозе и Блюменфельд [84] обнаружили на широком классе полимерных полупроводников линейную зависимость $\lg \sigma_3$ от ϵ_3 , т. е. компенсационный эффект. Подробный анализ различных аспектов последнего в химической физике конденсированного состояния можно найти в обзоре [85]. Как видно из рис. 11, линейная зависимость наблюдается также между $\lg \sigma_{p=0}$ и a , которые меняются антибатно. Методом наименьших квадратов рассчитаны коэффициенты b и c в уравнении

$$a = b + c \lg \sigma_{p=0} \quad (31)$$

которые соответственно равны $0,456 \cdot 10^{-6}$ и $-0,382 \cdot 10^{-6}$.

На основании независимости предэкспоненциального множителя σ_3 от p в линейной части функции $\lg \sigma(p)$ (см. рис. 9 и табл. 6) и антибатной связи (31) между $\sigma_{p=0}$ и величиной a можно заключить, что влияние давления сводится в основном к увеличению подвижности носителей заряда; при этом концентрация последних не меняется с давлением. К аналогичному выводу пришли авторы работы [80], обнаружившие независимость от давления термо-э. д. с. пиролизованного волокна ПАН и уменьшение энергии активации его проводимости с давлением.

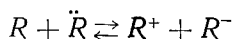
Следует однако отметить, что авторы работы [86, 87], изучая электропроводность полиацетилена под высоким давлением (до 108 кбар) в

интервале температур от комнатной до температуры жидкого азота, заключили, что при повышении давления увеличивается концентрация носителей заряда. Это заключение является ошибочным, так как предэкспоненциальный множитель весьма чувствителен к изменению плотности носителей заряда [4]; поэтому его постоянство и уменьшение энергии активации проводимости с давлением обусловлено тем, что влияние давления на электропроводность полимерных полупроводников сводится в основном к увеличению подвижности носителей заряда в результате снижения потенциальных барьеров.

Из табл. 5, 6 и рис. 9 видно, что зависимость электропроводности от давления уменьшается с повышением $T_{обр}$, т. е. с увеличением объемной концентрации областей полисопряжения. Эти результаты свидетельствуют о том, что описанные выше гетерогенные модели в основном правильно отражают особенности структуры пирополимеров и ее изменения с температурой термоллиза полимера. Они также показывают, что давление в основном действует на потенциальные барьеры, которые разделяют области с делокализованными электронами. Другими словами, изолирующие прослойки обладают большей сжимаемостью, чем области полисопряжения. Полупроводниковые пирополимеры I группы более тензочувствительны и могут быть использованы в качестве рабочего тела в тензодатчиках. Подробно достоинства тензодатчиков из полимерных полупроводниковых материалов проанализированы в работе [88].

IV. О СВЯЗИ МЕЖДУ КОЛИЧЕСТВОМ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ

Результаты многочисленных работ, обобщенные в [1, 2, 7], свидетельствуют о том, что между электрическими и парамагнитными свойствами полимерных полупроводников существует определенная связь. Однако в интерпретации этого явления имеются различные точки зрения. Например, авторы работ [89, 90] считают, что при достаточно большой степени сопряжения, т. е. при экасопряжении, возбужденное электронное состояние из-за небольшого расстояния между основными и триплетными уровнями существует при комнатной температуре, и образующиеся по схеме



носители заряда регистрируются в спектрах ЭПР. Для выяснения взаимосвязи между проводимостью и парамагнетизмом в полимерах с сопряженными связями авторы [89, 90] пользуются теорией абсолютных скоростей реакции.

На основании удовлетворительного совпадения экспериментальных значений термо-э. д. с. термолизованных ПАН и полипиридина с величинами, рассчитанными в рамках зонной теории твердого тела, авторы работ [91, 92] заключили, что ПМЦ играют в электропроводности роль донорной примеси. При этом неявно предполагается, что неспаренные электроны, возникающие в зоне проводимости при ионизации доноров, дают точно такой же сигнал ЭПР, как и неионизованные доноры [2]; для подтверждения этого необходимы дополнительные исследования.

Анализируя электрические и парамагнитные характеристики полимерных полупроводников, Ванников и Богуславский [2] пришли к выводу о том, что в большинстве случаев нельзя установить прямую связь между электронными состояниями системы, которые определяют электрические и парамагнитные свойства. Если такая связь и существует, то

для ее обнаружения требуется детально изучить и сопоставить электрические и парамагнитные свойства при широком варьировании условий эксперимента, химического состава и структуры изучаемых объектов [2]. В связи с этим заслуживает внимания работа [93], в которой в рамках перескокового механизма проводимости выведено выражение, непосредственно связывающее удельную электропроводность с количеством ПМЦ. В модели перескоков подвижность выражается формулой [4]

$$\mu = \frac{fSeN_s(k_B T)}{h^3 v^2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{k_B T}\right) \quad (32)$$

где f — средний угол между направлением перескоков и вектором электрического поля, S — расстояние между молекулами, N_s — число смежных молекул, v — частота колебаний активированного комплекса в плоскости, нормальной к направлению движения носителя заряда, ε_s — высота барьера, h — постоянная Планка. В случае полупроводниковых пирополимеров под S следует понимать расстояние между областями полисопряжения, а под N_s — число смежных областей полисопряжения.

Выражение (32) не имеет практического применения, так как входящие в него величины недоступны экспериментальным измерениям. Поэтому авторы [93], допуская, что

$$S = \xi_1 N^{-1/3}; f = a_0 N^{1/3} / \xi_1; N_s = R^3 N; \varepsilon_s = \varepsilon_3; v = \varepsilon / h; n = N \xi \quad (33)$$

где a_0 — средний радиус молекулы, R — средний радиус межмолекулярного взаимодействия, ξ — величина, зависящая от N , ξ_1 — константа и ε_3 — энергия активации прыжковой электропроводности, из (24) и (32) получили

$$\sigma = \alpha_1 \varphi(N) N^{5/3} (k_B T / \varepsilon_3)^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{k_B T}\right) \quad (34)$$

где $\varphi(N)$ — некоторая функция от N .

$$\alpha_1 = e^2 a_0 \xi_1 R^3 / h \quad (35)$$

Формула (34) хорошо описывает электропроводность полимеров с системой полисопряжения, если выполняется условие [93]:

$$\varphi(N) = \varphi_0 \exp\left(-\beta \frac{N^{1/3}}{\gamma + N^{1/3}}\right) \quad (36)$$

Подстановка (36) в (34) дает

$$\sigma = \alpha N^{5/3} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_3}\right)^2 \exp\left[-\frac{\varepsilon_3}{k_B T} - \beta \frac{N^{1/3}}{\gamma + N^{1/3}}\right] \quad (37)$$

где $\alpha = \alpha_1 \varphi_0$, β и γ — константы; методом наименьших квадратов в [93] вычислены значения $\ln \alpha = -44,7$; $\beta = 40$; $\gamma = 1,3 \cdot 10^8$.

Авторы [93], сопоставив экспериментальные значения электропроводности для 44 полимерных полупроводников с вычисленными по формуле (37), сделали вывод, что совпадение хорошее. Отклонения вычисленных значений проводимости от экспериментальных примерно на один порядок авторы связывают с погрешностями определения энергии активации проводимости и концентрации ПМЦ. Однако для некоторых образцов в [93] наблюдались отклонения на 1,4—7 порядков; причины больших отклонений не обсуждены.

Несмотря на то, что для большинства исследованных в [93] полимерных полупроводников формула (37) дает правдоподобные результа-

ты, вопрос о том, насколько она универсальна, остается открытым. Для решения этой задачи прежде всего необходимо доказать универсальность констант α , β и γ , входящих в формулу (37), и независимость получаемых результатов от характера взаимодействия между ПМЦ.

Сопоставляя первое допущение (33) с выражением (7), для случая полупроводниковых пирополимеров можно написать:

$$\xi_1 = 1 - V_1^{1/3} = 1 - LN^{1/3} \quad (38)$$

т. е. ξ — линейная доля диэлектрических прослоек между областями полисопряжения. Подставляя (38) в (35), получаем:

$$\alpha = \frac{e^2 a_0 (1 - V_1^{1/3}) R_3}{\hbar} \Phi_0 = \frac{e^2 a_0 (1 - LN^{1/3}) R^3}{\hbar} \Phi_0 \quad (39)$$

В случае полупроводниковых пирополимеров под a_0 и R следует понимать $L/2$ и $S/2$ соответственно, т. е. в рамках определений параметров структуры, данных в гл. II $a_0 = L/2$ и $R = S/2$. С учетом этого для полупроводниковых пирополимеров (39) имеет вид

$$\alpha = \frac{e^2 L (1 - V_1^{1/3}) S^2}{16\hbar} \Phi_0 \quad (40)$$

Видно, что величина α зависит от природы и параметров структуры полимерных полупроводников, т. е. для каждого полимера имеет свое значение. Поэтому использование единого значения $\ln \alpha = -44,7$ для расчета электропроводности различных полимерных полупроводников по формуле (37), как это сделано в [93], необоснованно. Это, по-видимому, есть одна из основных причин отклонения вычисленных по (37) величин проводимости от экспериментальных. Относительно универсальности констант β и γ ничего сказать нельзя, так как выбор функции (36) физически не обоснован; по-видимому, она подобрана эмпирически. Тем не менее эта функция показывает, что концентрация и подвижность носителей заряда сложным образом зависят от числа ПМЦ в полимере.

Выяснение возможности применения формулы (37) с использованием значений констант α , β и γ , приведенных в [93], для полупроводниковых пирополимеров в зависимости от характера взаимодействия между ПМЦ исследовано в работе [54]. Показано, что электропроводность полупроводниковых пирополимеров I группы (см. гл. II), в которых области полисопряжения и их кластеры не образуют связной сплошной системы, т. е. слабо взаимодействуют между собой, лучше описывается формулой (37). Наибольшие отклонения наблюдаются в случае образцов II группы, полученных в области температур, где наблюдаются экстремальные точки на зависимости количества ПМЦ от температуры термоллиза исходного полимера. Такой же результат вытекает из (40), так как для полупроводников II и III групп величина S , как отмечено выше (гл. II), не имеет реального физического смысла.

В заключение этого раздела обратим внимание на следующее обстоятельство. Сопоставляя (29) при $p=0$ с (37), получаем:

$$\sigma_3 = \alpha N^{1/3} \left(\frac{k_B T}{e_3} \right)^2 \exp \left(- \frac{\beta N^{1/3}}{\gamma + N^{1/3}} \right) \quad (41)$$

Несмотря на то, что такое сопоставление универсального (по крайней мере в узкой области температур) соотношения (29) при $p=0$ с выражением (37), универсальность которого еще следует доказать, не совсем обоснованно, тем не менее оно дает возможность раскрыть некоторые

особенности величин σ_3 , α , β и γ . Выражение (41) связывает предэкспоненциальный множитель σ_3 , входящий в формулу (19) для прыжковой проводимости в режиме постоянной энергии активации, с количеством ПМЦ. Следовательно, связь между электропроводностью и парамагнитными характеристиками полимерных полупроводников в основном осуществляется через параметр σ_3 .

Выше показано (см. гл. III), что в области обратимого влияния давления на электропроводность предэкспоненциальный множитель σ_3 в выражении (29) не зависит от давления. На основе этого факта можно заключить, что изменения входящих в (41) величин под влиянием давления должны компенсировать друг друга. Энергия активации проводимости уменьшается с повышением давления в соответствии с (30). Из (40) видно, что величина α также должна уменьшаться с давлением, так как она пропорциональна S^3 , где S — толщина высокоомных прослоек между областями полисопряжения, на которые в основном действует давление. Вероятно, изменения α и ϵ_3 под влиянием давления в основном компенсируют друг друга. Изменение N с давлением в области обратимости влияния последнего на электропроводность полупроводниковых пирополимеров, по-видимому, мало вероятно. Следовательно, остается предположить, что β и γ не изменяются под действием давления или изменения их величин с последним компенсируют друг друга.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрим некоторые возможные пути дальнейшего развития работ в области получения, исследования и применения микрогетерогенных полупроводниковых пирополимеров. На основании развитых выше представлений о модели структуры таких полимеров можно заключить, что вопрос модификации их свойств сводится в основном к изменению степени взаимодействия областей полисопряжения в системе. Постепенное изменение свойств исходного полимера при повышении температуры термообработки можно рассматривать как процесс термического модифицирования. Однако направленное изменение свойств полупроводниковых пирополимеров путем легирования различными соединениями, по-видимому, также достаточно перспективно. Например, в [94—96] показана возможность направленного модифицирования парамагнитных и абсорбционных свойств полупроводниковых пирополимеров на основе ПАН путем их легирования антраценом в процессе получения. Изменение электрических свойств легированного никелем ПАН в процессе его пиролиза изучено в [97, 98]. Такие металлсодержащие полимерные полупроводники, по-видимому, представляют большой интерес с точки зрения разработки различных селективных катализаторов на базе полисопряженных матриц и получения материалов, обладающих эффектом переключения.

С нашей точки зрения, наибольшую перспективу имеет развитие работ по исследованию модифицированных полупроводниковыми пирополимерами наполнителей. Здесь прежде всего следует обратить особое внимание на вопросы разработки методов регулирования привитой полимеризации акрилонитрила, винилацетата и хлорвинила на поверхности обычных дешевых наполнителей. Путем термообработки модифицированных таким образом наполнителей можно получить электропроводящие наполнители для пластических масс с ценным комплексом свойств [99—103]. В связи с этим возникает необходимость изучения процессов формирования полупроводниковых пирополимеров на поверхности частиц дешевых минеральных наполнителей и влияния получаю-

щихся при этом модифицированных наполнителей на физико-химические свойства полимерных связующих. Все эти вопросы требуют отдельного рассмотрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Органические полупроводники. Ред. Каргин В. А. М.: Наука, 1968.
2. Богуславский Л. И., Ванников А. В. Органические полупроводники и биополимеры. М.: Наука, 1968.
3. Дулов А. А., Сминкин А. А. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970.
4. Гутман Ф., Лайонс А. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970.
5. Сажин Б. И., Лобанов А. М., Эйдельмант М. Н., Койков С. Н., Романовская О. С. Электрические свойства полимеров. М.: Химия, 1970.
6. Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Лукин А. Ф., Низова С. А. Органические полимерные полупроводники. М.: Химия, 1971.
7. Бах Н. А., Ванников А. В., Гришина А. Д. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М.: Наука, 1971.
8. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель Б. А., Хутарева Г. В. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972.
9. Мыльников В. С. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1831.
10. Передереева С. И., Орлов И. Г., Черкашин М. И. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 602.
11. Праведников А. Н., Котов Б. В., Тверской В. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, с. 524.
12. Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А. Высокомогл. соед., 1979, т. 21А, с. 963.
13. Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1119.
14. Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Сенсibilизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980.
15. Рогинский С. З., Сахаров М. М. Ж. физ. химии, 1968, т. 42, с. 1331.
16. Мисуркин И. А., Овчинников А. А. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1835.
17. Блюменфельд Л. А., Бендерский В. А. Ж. структ. химии, 1963, т. 4, с. 405.
18. Берлин А. А., Виноградов Г. А., Овчинников А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, с. 1398.
19. Берлин А. А., Виноградов Г. А., Овчинников А. А. Оптика и спектр., 1974, т. 36, с. 611.
20. Виноградов Г. А., Мисуркин И. А., Овчинников А. А. Теор. эксперим. химия, 1976, т. 12, с. 723.
21. Берлин А. А., Виноградов Г. А., Берлин Ю. А. Высокомогл. соед., 1980, т. 22А, с. 862.
22. Берлин А. А., Берлин Ю. А., Виноградов Г. А. Там же, 1980, т. 22А, с. 1020.
23. Литтл У. Успехи физ. наук, 1965, т. 86, с. 315.
24. Плотноков В. Г., Овчинников А. А. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 444.
25. Мисуркин И. А., Овчинников А. А. Там же, 1974, т. 43, с. 2195.
26. Мисуркин И. А., Овчинников А. А. Там же, 1975, т. 44, с. 393.
27. Овчинников А. А., Украинский И. И., Квенцель Г. Ф. Успехи физ. наук, 1972, т. 108, с. 81.
28. Шусторович Е. М. Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи. М.: Наука, 1967.
29. Попов Н. А. Ж. структ. хим., 1969, 10, 533.
30. Овчинников А. А. ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 928.
31. Ovchinnikov A. A. Theor. Chim. Acta, 47, 297 (1978).
32. Иоффе А. Ф. Физ. тв. тела, 1959, т. 1, с. 157.
33. Ioffe A. F., Regel A. R. Progress in Semiconductors, 1960, v. 4, p. 237.
34. Иоффе А. Ф., Регель А. Р. В кн.: Иоффе А. Ф. Избранные труды. Л.: Наука, 1975, т. 2, с. 411.
35. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Успехи физ. наук, 1975, т. 117, с. 401.
36. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
37. Efros A. L., Shklovskii B. I. Phys. Stat. Sol., 1976, (b), v. 76, p. 475.
38. Шкловский Б. И. Ж. эксп. теор. физики, 1977, т. 72, с. 288.
39. Мотт Н. Ф. Переходы металл — изолятор. М.: Наука, 1979.
40. Киркпатрик С. В сб.: Теория и свойства неупорядоченных материалов. Ред. Бонч-Бруевич В. Л. М.: Мир, 1977, с. 257.
41. Mott N. F. Phil. Mag., 1969, v. 19, p. 835.
42. Алексеев В. А., Андреев А. А., Садовский М. В. Успехи физ. наук, 1980, т. 132, с. 47.

43. Драбкин И. А., Розенштейн А. Д., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э. ДАН СССР, 1964, т. 154, с. 197.
44. Каргин В. А., Литвинов И. А. Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 1933.
45. Каргин В. А., Литвинов И. А. Там же, 1965, т. 7, с. 193.
46. Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, с. 636.
47. Гачковский В. Ф. Ж. структ. химии, 1967, т. 8, с. 69, 362.
48. Гачковский В. Ф. Там же, 1968, т. 9, с. 1018.
49. Гачковский В. Ф. Ж. физ. химии, 1968, т. 42, с. 3011.
50. Гачковский В. Ф., Жданов А. А., Андрианов А. А. Высокомол. соед., 1968, т. 10Б.
51. Гачковский В. Ф. Там же, 1971, т. А13, с. 2207.
52. Абдурахманов У., Магруппов М. А. ДАН УзССР, 1980, № 3, с. 45.
53. Магруппов М. А., Абдурахманов У. Высокомол. соед., 1980, т. 22А, с. 2279.
54. Магруппов М. А., Абдурахманов У., Юсупов В. Д. ДАН УзССР, 1980, № 10, с. 22.
55. Абдурахманов У., Магруппов М. А. Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела. Тезисы докл. II Всесоюз. координационного совещания. Черногловка, 1979, с. 91.
56. J. L. Jacquetin, A. Ardalán, G. Burdure G. J. Non-Cryst. Solids, 28, № 2, 249 (1978).
57. J. J. Brophy, J. Appl. Phys., 1962, v. 33, p. 114.
58. Магруппов М. А., Абдурахманов У., Юсупов В. Д. ДАН УзССР, 1980, № 8, с. 30.
59. Альтишулер С. А., Тарасов Б. Г., Крюковских М. Г. Высокомол. соед., 1977, т. 19Б, с. 920.
60. Альтишулер С. А., Тарасов Б. Г., Крюковских М. Г. Там же, 1978, т. 20Б, 568.
61. Инграм Д. ЭПР в свободных радикалах. М.: ИЛ, 1961.
62. Берлин А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, с. 59.
63. Колесникова В. В., Клишпонт Э. Р., Колпинов О. В., Милинчук В. К. Высокомол. соед., 1977, т. 19А, с. 1468.
64. Petritz R. Phys. Rev., 1956, v. 104, p. 1508.
65. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980.
66. Оделевский В. И. Ж. техн. физики, 1951, т. 21, с. 667.
67. Оделевский В. И. Там же, 1951, т. 21, с. 679.
68. Broadbent S. R., Hammersley J. M. Proc. Camb. Phil. Soc., 1957, v. 53, p. 629.
69. Гербштейн Ю. М., Смирнова Т. В., Терухов Е. И., Чудновский Ф. А. Физ. тв. тела, 1976, т. 18, с. 503.
70. Lieb E. H., Wu E. Y. Phys. Rev. Letters, 1968, v. 20, p. 1445.
71. Hirai T., Nakada O. Japan J. Appl. Phys., 1968, v. 7, № 2, p. 112.
72. Helberg H. W., Wartenberg B. Phys. Stat. Solidi, 1970, (a), v. 3, p. 401.
73. Suzuki M. Japan J. Appl. Phys., 1975, v. 14, p. 741.
74. Магруппов М. А., Абдурахманов У. Письма в ЖТФ, 1980, № 17, с. 1077.
75. Магруппов М. А., Абдурахманов У. Высокомол. соед., в печати.
76. Магруппов М. А. I Всесоюз. конф. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве. Тезисы докл., Ташкент, 1980, т. 2, с. 127.
77. Меркулов Е. И., Ванников А. В. Ж. физ. химии, 1974, т. 48, с. 2537.
78. Магруппов М. А., Абдурахманов У., Гафуров Х. М. ДАН УзССР, 1978, № 8, с. 34.
79. Аверкин А. А., Айрапетянц А. В., Луценко Э. А., Иславский Ю. Б., Серебрянников В. С. ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 1140.
80. Айрапетянц А. В., Власова Р. М. Электрохимия, 1965, т. 1, с. 1400.
81. Магруппов М. А., Абдурахманов У. ДАН УзССР, 1979, № 2, с. 37.
82. Магруппов М. А., Абдурахманов У. Высокомол. соед., 1979, т. 21Б, с. 731.
83. Магруппов М. А., Берлянд А. М., Урецкая С. И., Бондаренко С. З. Узб. хим. ж., 1971, № 2, с. 26.
84. Тальрозе В. Л., Блюменфельд Л. А. ДАН СССР, 1960, т. 135, с. 1450.
85. Буриштейн А. И. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 212.
86. Shimamura K., Hatano M., Kaibara Sh., Nakada J. J. Phys. Soc. Japan, 1967, v. 25, p. 578.
87. Shimamura K., Hatano M., Nakada J. Techn. Rept. SSSR, 1967, № 248, p. 11; РЖФиз., 1968, 3Е219.
88. Лукин А. Ф., Кривоносов И. И., Оганесов С. С. ДАН СССР, 1969, т. 185, с. 639.
89. Pohl H. A., Opp D. A. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 2121.
90. Pohl H. A., Charloff R. J. Polym. Sci., 1964, A, v. 2, p. 2787.
91. Власова Р. М., Айрапетянц А. В. Физ. тв. тела, 1965, т. 7, с. 3079.
92. Власова Р. М., Гапарян С. Н., Каргин В. А., Розенштейн А. Д., Холмогоров В. Е. ДАН СССР, 1966, т. 171, с. 131.
93. Володько Л. В., Ксенофонов М. А., Феранчук И. Д. ДАН БССР, 1975, т. 19, с. 976.
94. Магруппов М. А., Юнусов А. Х., Гафуров Х. М., Гафуров И. Изв. АН УзССР, сер. физ.-мат. наук, 1977, № 2, Деп. № 3813—76.
95. Гафуров Х. М., Магруппов М. А., Садыкова Г., Юнусов А. Х., Юсупов Б. Д. Высокомол. соед., 1981, т. 23Б, с. 151.

96. Магруппов М. А., Юнусов А. Х., Гафуров Х. М. Там же, 1981, т. 23А, с. 381.
97. Магруппов М. А., Гафуров Х. М., Мазикина А. В. Там же, 1970, т. 12Б, с. 664.
98. Магруппов М. А., Гафуров Х. М., Гафуров И. Узб. хим. ж., 1970, № 1, с. 20.
99. Магруппов М. А., Юсупов Б. Д., Саидходжаева К. Ш., Ахмедов М. М. Авт. свид. СССР, 448194 (1972), Бюл. изобр., 1974, № 40.
100. Магруппов М. А., Юсупов Д. Б., Ахраров М. М., Абдурахманов У. Высокомол. соедин., 1976, т. 18А, с. 2203.
101. Магруппов М. А., Хамраев М. Д. Пластмассы, 1981, № 8, с. 451.
102. Магруппов М. А., Хамраев М. Д. ДАН УзССР, в печати.
103. Магруппов М. А., Абдурахманов У., Юсупов Б. Д., Саидходжаева К. Ш. V Всесоюзн. конф. по старению и стабилизации полимеров. Тезисы докл. Вильнюс, 1980, с. 18.

Ташкентский государственный университет
