

Исследование полупроводниковых свойств полиацетиленов

Г. А. Чухаджян, Ю. К. Кабалян, Н. Ф. Носкова и Л. Г. Мелконян

Изучены электрические свойства полиацетиленов, полученных на металлоорганических катализаторах в растворителях гептан и хлорбензол, в интервале температур от -60 до $+60^\circ\text{C}$. Показано, что для всех полимеров ацетилена наблюдается прямолинейная зависимость удельного электрического сопротивления от температуры. Установлено, что с понижением температуры полимеризации уменьшаются электрическое сопротивление и энергия активации проводимости и повышается кристалличность полимеров ацетилена; при изменении полярности среды полимеризации (при переходе от *n*-гептана к хлорбензолу) происходит резкое улучшение полупроводниковых свойств полимеров ацетилена.

Полимеры с сопряженными двойными связями обладают характерными для органических полупроводников электрическими и магнитными свойствами [1].

У этих полимеров наблюдается наличие узкого одиночного сигнала ЭПР с *g*-фактором 2,003, соответствующим свободному электрону. Вследствие развитой системы π -сопряжения и делокализации электронов по макромолекуле в подобных полимерах имеет место уменьшение внутренней энергии системы [2]. При этом создается благоприятное условие для проводимости носителей тока. Однако, чтобы электропроводность достигла заметной величины, π -электроны в этих полимерах должны обладать достаточной энергией для туннельного перехода через межмолекулярный барьер [3]. Таким образом, кроме делокализации электронов, существенную роль в электрических свойствах полимеров играют эффекты ориентации макромолекул, их структура и др. [1].

Одним из важнейших свойств полупроводниковых материалов является температурная зависимость удельного электрического сопротивления. Температурный коэффициент удельного электрического сопротивления во всех случаях отрицателен, а между $\lg \rho$ и $\frac{1}{T}$ соблюдается линейная зависимость. Это свойство типично для полупроводниковых материалов и выражается соотношением [4, 5]:

$$\rho = \rho_0 \exp(\epsilon/KT),$$

где ρ — удельное объемное электрическое сопротивление при абсолютной температуре T , ρ_0 — константа, ϵ — ширина запрещенной зоны или энергия активации проводимости.

Интерпретация ширины запрещенной зоны в вышеприведенном соотношении является одной из наиболее интересных проблем, связанных с изучением органических полупроводников.

Натта и сотрудники [6], впервые осуществившие полимеризацию ацетилена на комплексных металлоорганических катализаторах, установили, что удельное электрическое сопротивление полимера при комнатной температуре равно 10^{10} ом·см. Одновременно было указано, что полимер содержит сопряженные двойные связи с *транс*-конфигурацией.

Натапо и сотрудники [7] получили полиацетилен на катализаторе $\text{Al}(\text{Et})_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 2 \div 10$, удельное сопротивление которого колебалось в пределах $10^3 \div 10^6$ ом·см, а ширина запрещенной зоны 0,45—0,67. Они показали, что кристаллические полимеры ацетиленов имеют большую электропроводность и меньшую ширину запрещенной зоны по сравнению с аморфными.

В данной работе нами исследованы электрические свойства различных образцов полиацетиленов, полученных в широком интервале температур (от +60 до -60°), в различных растворителях и при различном соотношении компонентов катализатора. Это дало нам возможность установить некоторую зависимость между условиями полимеризации и электрическими свойствами полиацетиленов.

Экспериментальная часть

Очистка ацетиленов и растворителей (гептан, хлорбензол) производилась общепринятыми методами.

Полимеризация ацетиленов производилась на катализаторах $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$ и $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{VOCl}_3$, компоненты которых использовались в виде разбавленных в гептане растворов.

Методика опытов по полимеризации. Стеклообразный реактор в течение 8—10 минут продувался гелием, а затем в токе инертного газа шприцем вводились определенные количества компонентов катализатора и растворитель. После этого включали мешалку и спустя 3—4 минуты начинали подачу ацетиленов со скоростью 50 мл/мин. Продолжительность опытов — 1 час. По окончании полимеризации к реакционной массе приливали 50 мл изопропилового спирта, 20 мл соляной кислоты (1:1) и интенсивно перемешивали. Полимер быстро отфильтровывали, промывали спиртом и водой, а затем сушили в вакууме при температуре кипящей водяной бани.

Условия опытов и выходы полимеров приведены в таблице 1.

Из данных таблицы видно, что на выход и свойства полиацетиленов кроме соотношения компонентов катализатора существенное влияние оказывают температура и среда полимеризации. Все образцы полиацетиленов представляют из себя черный порошок, но, в зависимости от условий получения, отличаются по форме частичек и блеску.

Дальнейшее изучение показало, что, кроме внешних признаков, эти полимеры отличались друг от друга также по кристаллическости и электрическим свойствам.

Электрические свойства полиацетиленов измерялись на образцах, изготовленных в виде диска, толщиной 0,06—0,12 см и диаметром 3 см. Установлено [2], что удельное сопротивление полимеров достигает постоянной величины, когда образец сжат под давлением 80 кг/см² и выше. В другой работе [7] найдено, что для полиацетиленов критической нагрузкой является 140 кг/см². Исходя из этих данных, нами при прессовке образцов выбрано давление 150 кг/см².

Таблица 1

Номера образцов	Каталитическая система			Реакционная среда	Температура полимеризации, °С	Выход полимера, г на г/TiCl ₄ (VоCl ₃)	Вид образца
	Металлоорганическое соединение (I)	Соединение переходного металла (II)	Молярное соотношение I:II				
1	Al(изо-C ₄ H ₉) ₃	TiCl ₄	6	хлорбензол	-60	10	чешуйчатый порошок
2	.	.	6	.	-20	7,5	.
3	.	.	6	.	0	8,1	.
4	.	.	6	.	+20	8,7	.
5	.	.	6	.	+60	4,3	тонкодисперсный порошок
6	.	.	9	n-гептан	-60	10	.
7	.	.	6	.	0	4,75	.
8	.	.	3	.	+60	2,3	.
9	.	VoCl ₃	5	.	0	4,7	.

$C_{AlR_3} = 0,38$ г/мл в гептане; $C_{TiCl_4, (VoCl_3)} = 0,08$ г/мл в гептане. Количество TiCl₄ во всех опытах составляет 0,00084 г/моль (0,16 г).

Электрическое сопротивление измерялось постоянным током на приборах MOM-3 и Е6-3. Образец помещался в специально сконструированный стеклянный вакуумный сосуд с масляным обогревом. Температура образца повышалась со скоростью 1 град./мин и измерялась медь-константановой термопарой.

Результаты измерений и их обсуждение

В таблице 2 приведены результаты измерений полупроводниковых свойств полиацетиленов.

Таблица 2

Номера образцов	Интервал температур °С	ρ_0 ом·см	ρ_{20} ом·см	α %
1	20—56	$1 \cdot 10^3$	$5,7 \cdot 10^7$	0,55
	56—150	$2,8 \cdot 10^3$		0,22
2	20—54	$2,1 \cdot 10^2$		0,79
	54—150	$2,9 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^9$	0,12
3	20—110	$2,1 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^8$	0,44
4	20—110	$5,8 \cdot 10^2$	$7,9 \cdot 10^8$	0,61
5	20—110	$3,9 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^9$	0,79
6	20—134	$1,3 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^{10}$	1,01
7	20—140	$2,9 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^9$	0,67
8	20—110	$2,7 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^{12}$	0,95
9	20—110	$3,8 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^9$	0,44

Из таблицы видно, что всем образцам полиацетилена присущи полупроводниковые свойства, т. е. большая электропроводность и малая ширина запрещенной зоны.

Электрические свойства полиацетилена, полученного в среде хлорбензола, сильно зависят от температуры полимеризации. Так, образец 1, полученный при -60°C , имеет при комнатной температуре удельное электрическое сопротивление $5,7 \cdot 10^7$ ом·см, что несколько меньше, чем у образцов 2, 3, 4 и 5. Это можно также наблюдать при рассмотрении температурной зависимости удельного объемного сопротивления (рис. 1) полиацетиленов, полученных при различных температурах. Энергия активации проводимости при этом изменяется несколько своеобразно (рис. 2, кривая 1). При переходе температуры от -60° к -20° в образцах наблюдается незначительное уменьшение энергии активации проводимости, а при переходе к 0, $+20$ и $+60^{\circ}$ имеет место резкое возрастание последней.

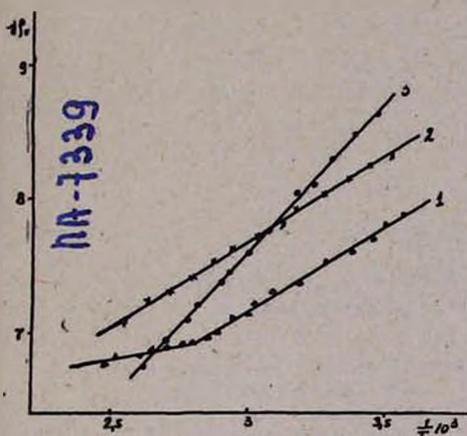


Рис. 1. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления от $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ для полиацетиленов, полученных при различной температуре полимеризации в среде хлорбензола 1 — -60°C ; 2 — 0°C ; 3 — $+60^{\circ}\text{C}$.

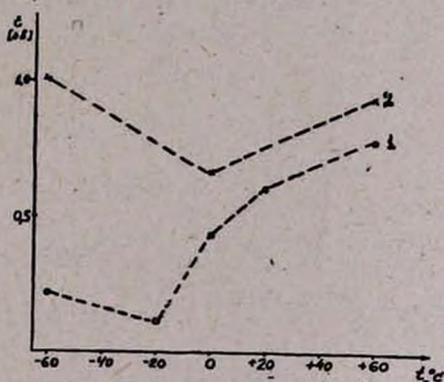


Рис. 2. Зависимость энергии активации электропроводности полиацетиленов от температуры полимеризации, рассчитанная при $+60^{\circ}\text{C}$. 1 — среда полимеризации хлорбензол; 2 — среда полимеризации *n*-гептан.

Рентгеноструктурный анализ указанных полимеров показал, что с повышением температуры полимеризации степень кристалличности полимеров уменьшается.

Совершенно иная закономерность зависимости электрических свойств от температуры полимеризации наблюдается в образцах полиацетиленов, полученных в среде *n*-гептана.

С повышением и понижением температуры полимеризации от 0° наблюдается резкое увеличение как удельного электрического сопротивления (таблица 2), так и энергии активации проводимости (рисунок

2, кривая 2). Рентгенограммы* показали, что кристалличность полимеров также наибольшая при 0° , а с повышением и понижением температуры полимеризации она падает.

Из таблицы 2 видно, что полупроводниковые свойства полиацетиленов зависят не только от температуры полимеризации, но и от среды полимеризации.

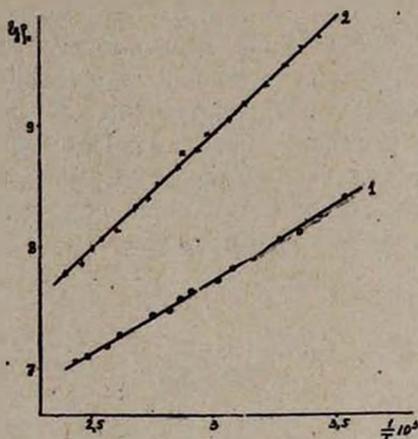


Рис. 3. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления от $\frac{1}{T} 10^3$ для полиацетиленов, полученных в различных средах при температуре полимеризации 0°C . 1 — среда хлорбензол; 2 — среда *n*-гептан.

Для сравнения была снята температурная зависимость логарифма удельного электрического сопротивления (рисунок 3) образцов полиацетиленов, полученных в среде хлорбензола и гептана при 0° и одинаковом соотношении компонентов катализатора (образцы 3 и 7). Полиацетилен, полученный в среде хлорбензола, имеет более низкое электрическое сопротивление во всем температурном интервале (кривая 1, рисунок 3), чем полимер, полученный в *n*-гептане (кривая 2, рисунок 3). Как и следовало ожидать, степень кристалличности полимера, полученного в среде хлорбензола, больше, чем у образцов, полученных в среде *n*-гептана.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 14 VIII 1965

* Рентгенограммы сняты и расшифрованы в лаборатории 4 ВНИИПолимер Барсегяном А. Д., которому авторы приносят свою благодарность.

ՊՈԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆՆԵՐԻ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴՉԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Գ. Ա. Զուխաշյան, Յու. Կ. Կաբալյան, Ն. Ֆ. Նոսկովա և Լ. Գ. Մելիքյան

Ա Մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրել ենք հեպտան և քլորբենզոլ լուծիչներում և ջերմաստիճանային մեծ ինտերվալներում (-60° -ից $+60^{\circ}$) մետաղօրգանական կատալիզատորների ներկառված ստացված պոլիացետիլենների էլեկտրական հատկությունները:

Ստացված պոլիմերները ցուցաբերում են օրգանական կիսահաղորդիչների համար տիպիկ էլեկտրական հատկություններ: Պոլիմերների բոլոր նմուշներում նկատվում է ուղղազծային կապ՝ տեսակարար էլեկտրական ծավալային դիմադրության և ջերմաստիճանի միջև: Յուրյց է տրված, որ պոլիմերացման ջերմաստիճանի նվազելուն զուգընթաց նկատվում է ստացված պոլիացետիլենների տեսակարար ծավալային դիմադրության, ակտիվացման էներգիայի նվազում և պոլիմերների բյուրեղականության մեծացում: Պոլիմերացման միջավայրի բևեռանության փոփոխումից կախված (և հեպտանից քլորբենզոլին անցնելիս) տեղի է ունենում պոլիմերների կիսահաղորդչային հատկությունների խիստ լավացում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Пеньковский, Усп. хим., 33, 1232 (1964).
2. X. Инокути, X. Акаматы, Электропроводность органических полупроводников. ИЛ, 1963 г.
3. В. А. Каргин, А. В. Топчиев, В. А. Кренцель, Л. С. Полак, Б. Э. Давыдов, ЖВХО им. Менделеева, 5, 507 (1960).
4. А. Т. Вартамян, ЖФХ, 22, 769 (1948).
5. D. D. Eley, Nature, 162, 819 (1948).
6. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, Atti accad. nazl. Lincei. VIII, 25, 3 (1958).
7. M. Hatano, S. Kambara, S. Okamoto, J. Pol. Sci., 51, S 26 (1961); S. Kambara, M. Hatano, Bull. Tokyo Inst. Technol., № 52, 109 (1963).