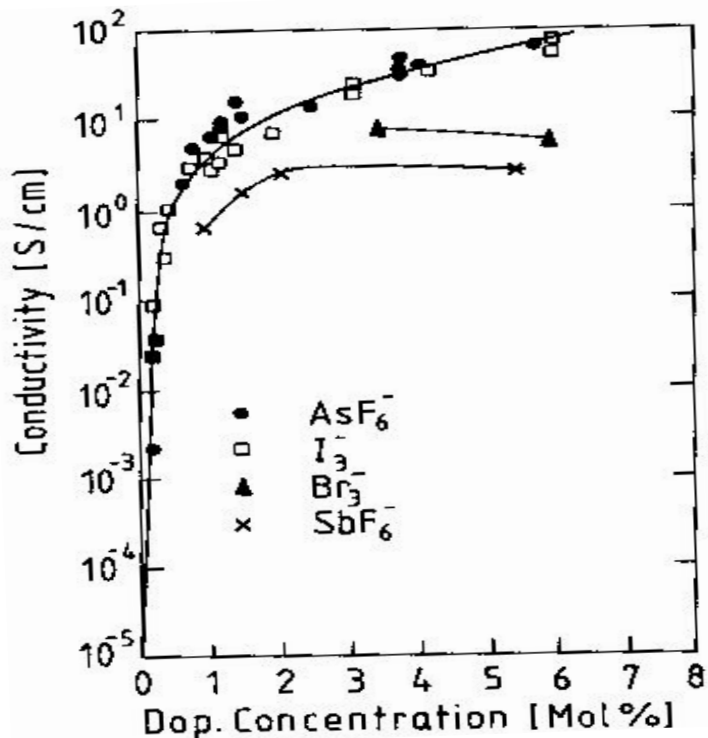


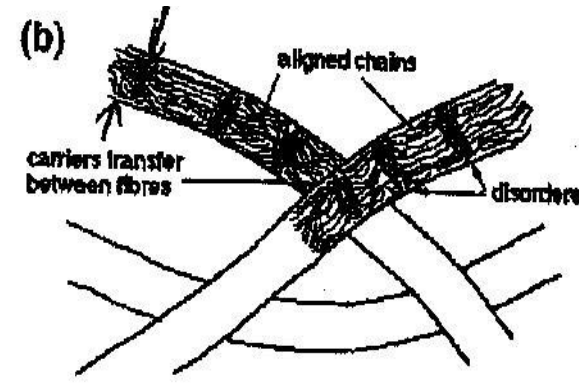
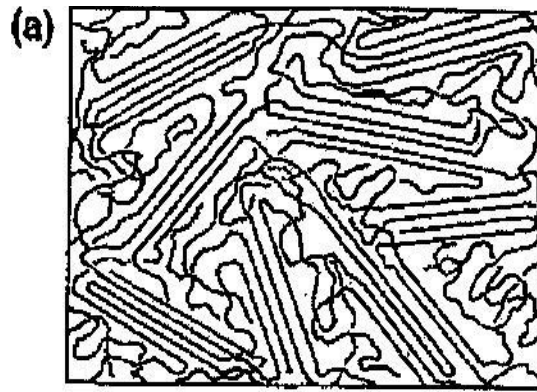
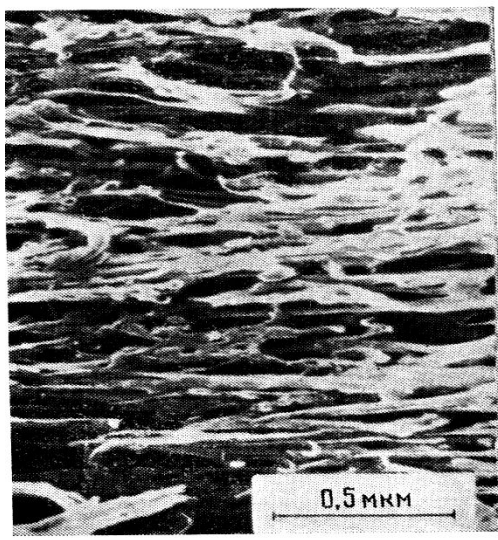
## Электропроводность сильно легированных полимеров



заметная проводимость в полимерах появляется при достаточно высоком уровне легирования (1-10 мол%), что на несколько порядков выше, чем в обычных полупроводниках. примесь при этом добавляет пи электроны в цепь, не разрушая ее, т.к. сама примесь остается за пределами цепи. Самый простой способ легирования – выдержать полимер в парах примеси.

Окислителями -акцепторами являются (Cl, Br, I,  $FeCl_3$ ,  $AsF_5$ ,  $PF_6$ ). Восстановителями- донорами являются (Li, K, Na, Ca). Первоначальное легирование донорами увеличивало проводимость до 100 (Омсм)-1 акцепторами до 1000 (Омсм)-1

мы рассматривали проводимость совершенной одномерной цепи. На самом деле в каждой цепи существуют дефекты (беспорядок) и существует также взаимодействие между цепями (трехмерное связывание). Необходимо понимать, что любой дефект в одномерной цепи полностью локализует проводящий носитель, и единственный способ его обойти – это перескочить на другую полимерную цепь – такие прыжки называются межцепочечными прыжками. Это значит, что взаимное расположение цепей также влияет на величину проводимости. Так, проводимость легированного ПА возростала на 3 порядка в течение последних 10 лет, что связано с улучшением технологии приготовления полимерных пленок.



Структура фибриллярного ПА, размер фибриллы 100-300А.,

Улучшение технологии связано с увеличением степени вытягивания легированного ПА –  $\frac{l}{l_0}$ , при этом проводимость параллельная направлению вытягивания пропорциональна квадрату степени вытягивания

$$\sigma_{||} \approx \sigma_0 \left(\frac{l}{l_0}\right)^2.$$

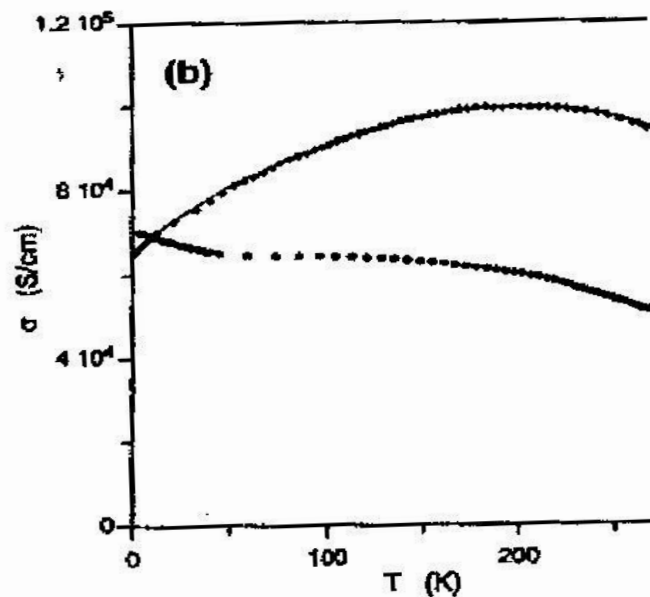
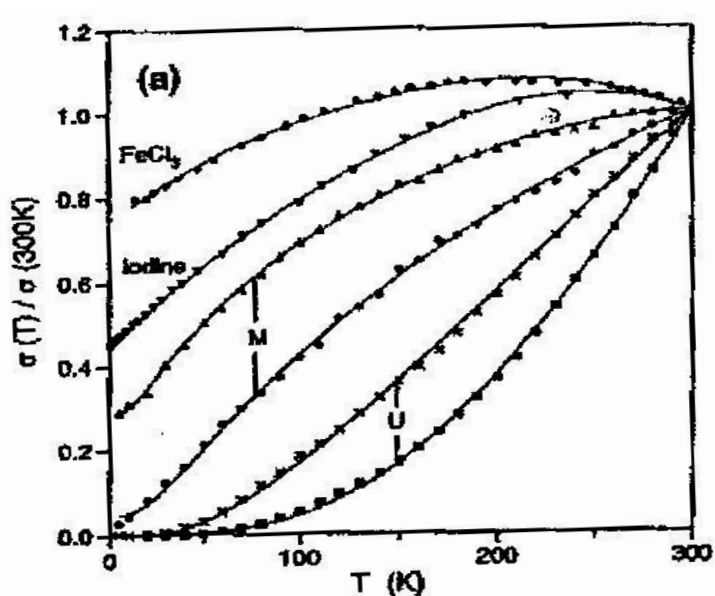
при вытягивании достигается ориентированное расположение фибрилл и, соответственно, уменьшение расстояния между ними. Что облегчает межцепочечный (межфибриллярный) перенос. При этом также увеличивается и прочность материала (например, вытянутый полиэтилен имеет прочность стали).

Дефекты в полимерной цепи (типа  $sp^3$  дефектов или поворотов по оси цепи) полностью локализуют транспорт, нарушая пи – перекрывание. В этом случае носители движутся с помощью туннельных перескоков с цепи на цепь. Чтобы такие перескоки происходили, нужен большой интеграл перекрытия между цепями. Степень трехмерного взаимодействия между цепями можно характеризовать с помощью межцепочечного интеграла перекрытия  $t_{3d} \sim (1/t_0)1/2$ , где  $t_{3d}$  – время перескока между цепями. При этом  $t_0 \sim (1/t_{3d})1/2$  — интеграл перекрытия внутри цепи обратно пропорционален времени перескоков внутри цепи,  $L$  — длина цепи без дефектов. Тогда для параллельного расположения цепей условием когерентного трехмерного транспорта будет следующее: время движения по цепи  $L/v$  ( $v = at_0/h$  – скорость движения по цепи) должно быть больше, чем время когерентного перехода на соседнюю цепь –  $h/t_{3d}$ . Это условие соответствует неравенству:

$$\frac{L}{a} \geq \frac{t_0}{t_{3d}} \geq \frac{3_{ev}}{0,1_{ev}} \geq 30$$

Т.е. длина цепи без дефектов должна составлять 30 постоянных решетки. Для беспорядочного расположения цепей это условие становится еще более жестким:  $L/a \gg (t_0/t_{3d})^2 \gg 900$ . Таким образом, упорядоченный, бездефектный ПА с близким расположением цепей может являться анизотропным трехмерным металлом с проводимостью близкой к теоретической.

В полимерах с  $\sigma_{300\text{K}} < 10^2 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$  условие для когерентного транспорта не выполняется и наблюдается квазиодномерная прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. Температурная зависимость демонстрирует типично изоляторное поведение  $\sigma \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ . Однако, в полимерах с большой степенью вытягивания и величиной проводимости  $\sigma_{300\text{K}} \sim 10^4 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$  наблюдается квазиметаллическое поведение проводимости  $\sigma \rightarrow \text{Const}$  при  $T \rightarrow 0$ .



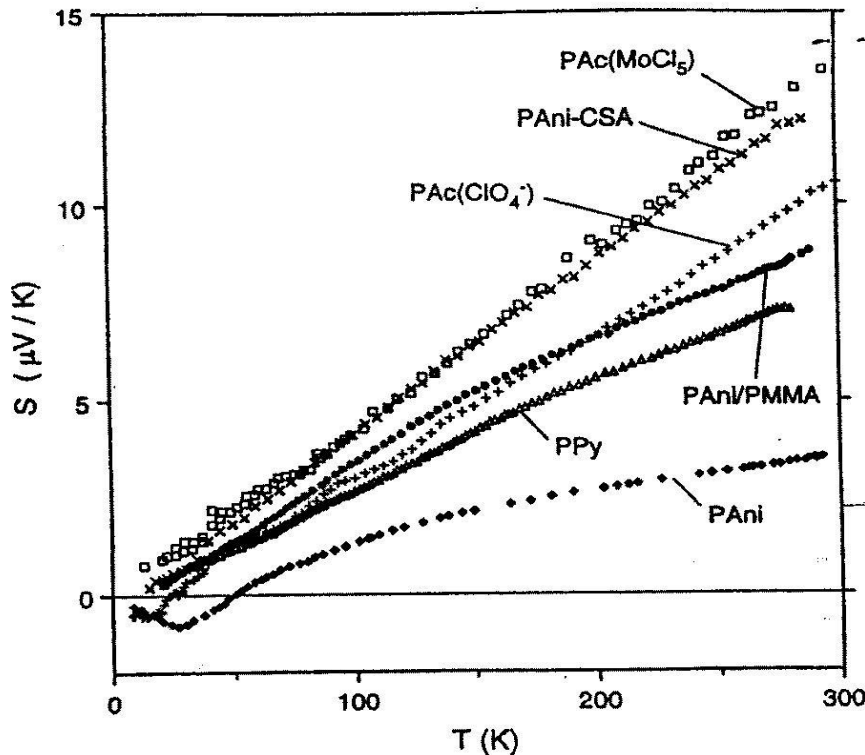
*Температурные зависимости проводимости легированного ПА (Рис.а) демонстрирующие переход к квазиметаллической проводимости при высокой концентрации примеси (Рис.б)*

Что же происходит в таких хорошо проводящих полимерах и каков механизм проводимости? При таких высоких концентрациях запрещенная зона замывается (волновые функции солитонов, поляронов перекрываются) и происходит переход полупроводник – металл. В этом случае носителями заряда являются дырки и электроны. В пользу указанного перехода свидетельствует изменение температурного хода термоэдс и магнитной восприимчивости с ростом легирования. В магнитной восприимчивости начинает преобладать температурно независимый вклад восприимчивости **Паули**

$$\chi_P = \mu_B^2 N(E_f)$$

(парамагнитный вклад Ферми частиц -газа свободных электронов). Вклад восприимчивости Кюри, связанный с локализованными спинами отсутствует

$$\chi_K = \mu_B^2 N / kT$$



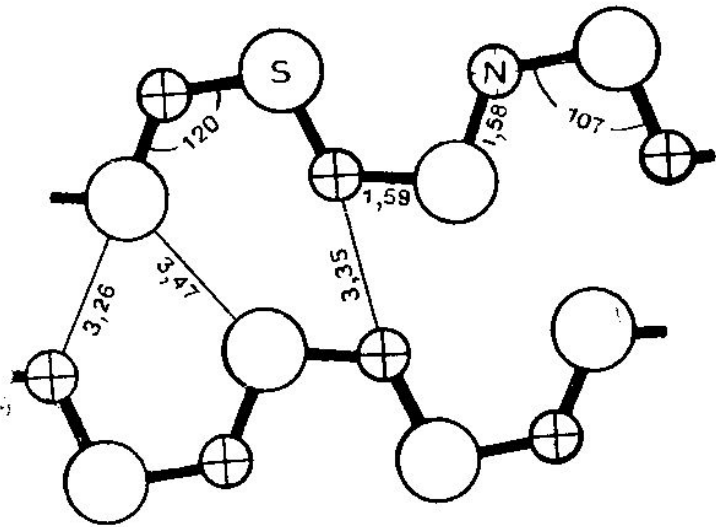
В термоэдс наблюдается линейно зависящий от температуры вклад, определяемый плотностью электронных состояний на поверхности Ферми. Для прыжковой проводимости термоэдс меняется с температурой более слабо - как корень от T.

Какова же **величина максимальной проводимости в квазиодномерном металле**? Поскольку в одномерном металле большой импульс Ферми (порядка вектора обратной решетки), а единственный канал рассеяния – это рассеяние назад (что соответствует максимально большой передаче импульса), то ответственные за рассеяние фононы должны обладать предельными импульсами и соответственно энергиями (порядка дебаевской-  $\hbar\omega_D \sim 0,12\text{эВ}$ ),  $\tau \sim c \exp(\hbar\omega/kT)$ . проводимость  $\sigma \sim ne^2 \tau/m_e$  будет выше, чем у кристаллических металлов и экспоненциально возрастет с уменьшением температуры. При комнатной температуре расчеты дают значение проводимости  $2 \cdot 10^6 \text{ (ом см)}^{-1}$ . Однако реально достигаемая величина проводимости отличается на 1-5 порядков ( $10^1$  —  $3 \cdot 10^5$ )  $(\text{Ом см})^{-1}$  температурная зависимость проводимости не следует предсказанному теоретически выражению для квазиодномерного металла и имеет температурный ход с максимумом. Наблюдаемая зависимость объясняется в настоящее время туннелированием между металлическими островами благодаря флуктуациям напряжения на таком туннельном переходе. Общий вид температурной зависимости описывает наблюдаемый максимум:

$$\sigma(T)^{-1} = \rho(T) = f\rho_m \exp\left(\frac{-\hbar\omega_D}{T}\right) + f_2 p_t \exp\left(\frac{T_1}{T+T_0}\right)^\gamma$$

где  $\gamma=(1/2-1)$ ,  $T_1$  и  $T_0$  — параметры, связанные с высотой туннельных барьеров и величиной флуктуаций.

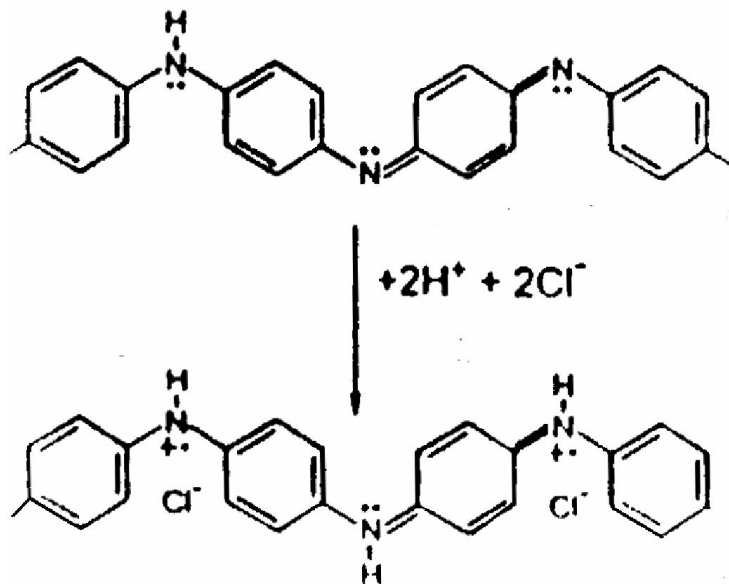
# Полинитрид серы



Единственным полимерным материалом, в котором наблюдается металлическая проводимость ( причём без легирования), является полинитрид серы  $(SN)_n$ . Структура  $(SN)_n$  показана на рис., атомы серы и азота образуют цепочки, лежащие практически в одной плоскости. Расстояние между атомами серы в соседних цепочках – 3,4 Å, это достаточно малая величина обеспечивает сильное взаимодействие между цепями и отражается на зонной структуре полимера ( подавляет появление Пайрлсовской запрещенной зоны). Таким образом, качественные кристаллы  $(SN)_n$  можно считать анизотропным трехмерным металлом.

Проводимость качественных кристаллов  $(SN)_n$  при комнатной температуре достигает  $4000 \text{ (Ом см)}^{-1}$ . С понижением температуры проводимость непрерывно возрастает вплоть до перехода в сверхпроводящее состояние при 0.26 К. Анизотропия проводимости при комнатной температуре составляет около 50. В низкотемпературной области она возрастает до  $10^3\text{-}10^4$ .

# Полианилин

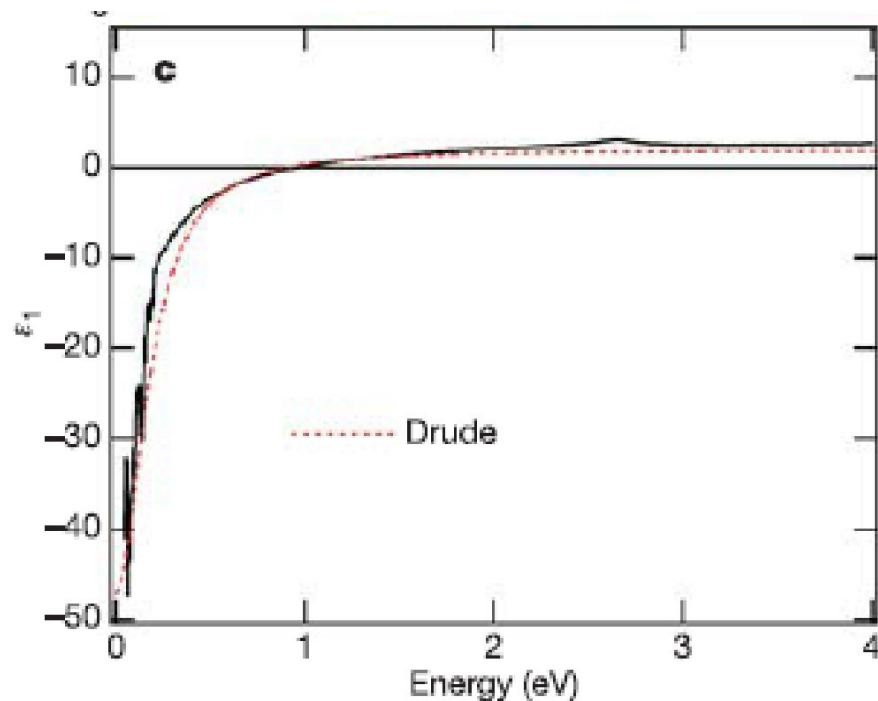
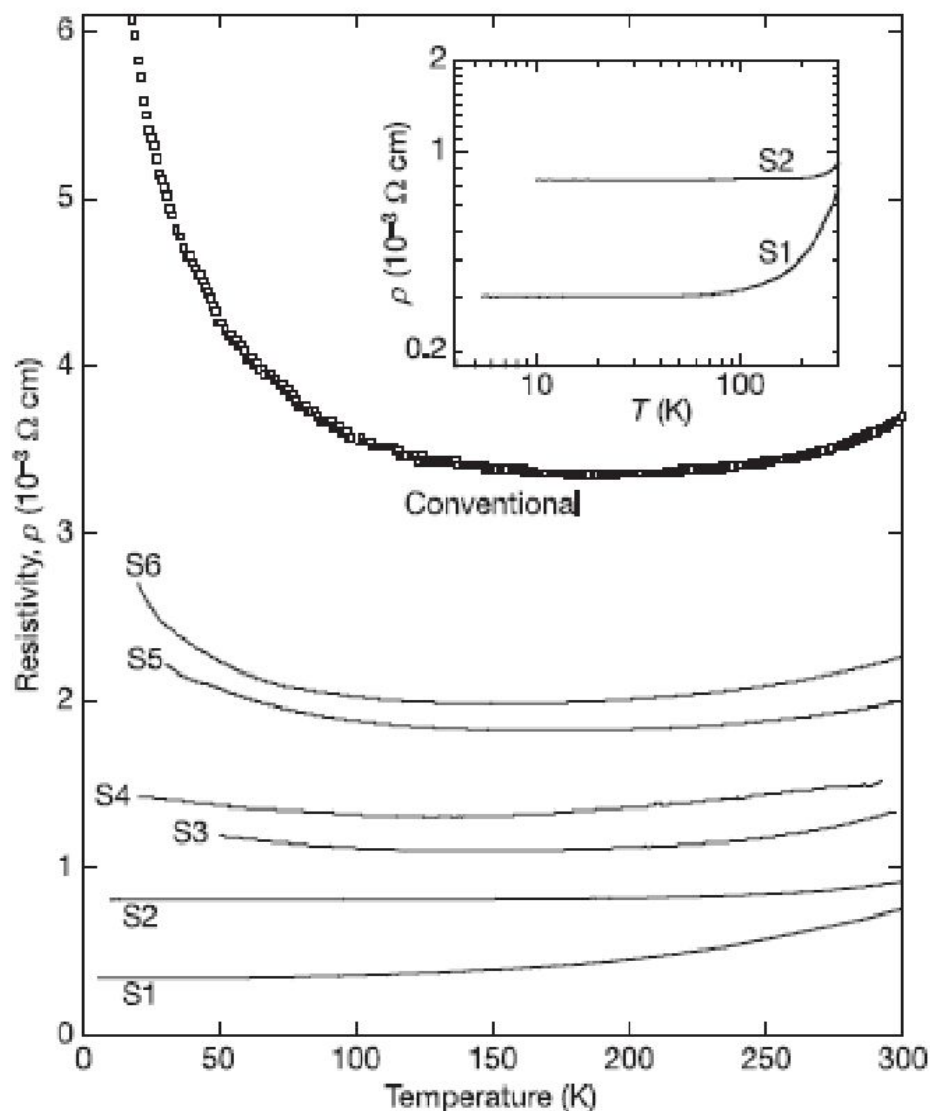


•Рис. 4.16. Процесс легирования полианилина (PANI) при помещении его в кислоту.

•Проводимость в полианилине (форма ПАНИ) изменяется на 11 порядков при помещении его в кислоту (например, HCl). При этом, в качестве легирующей примеси выступают ионы H<sup>+</sup> (протонирование). Механизм такого легирования еще не до конца понятен, поскольку знак термоэдс указывает на электронный характер проводимости, хотя в процессе протонирования добавляются дырки. Предполагается, что протонирование вызывает вращение бензольных колец относительно друг друга и плоскости цепи, что приводит к увеличению интеграла перекрытия. Важным свойством полианилина, которое объясняет его широкое техническое применение, является его растворимость (другие полимеры часто оказываются нерастворимы). Это свойство ПАНИ применяется в органической литографии. Смесь соль с ПАНИ облучается ультрафиолетом. При этом соль разлагается на кислоту и основание, кислота легирует полимер и он становится нерастворимым. Можно таким образом получить проводящие полоски размером 0,25 мкм.



# Электропроводность ПАНИ.



The  $\epsilon_1(\omega)$  spectrum is also consistent with the Drude model and true metallic behaviour. The fit to  $\epsilon_1(\omega)$  of the Drude model,  $\epsilon_{1D}(\omega) = \epsilon_{\infty} - [\omega_p^2 \tau^2 (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1}]$ , with the same values of  $\omega_p = 10,500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 1.3 \text{ eV}$ ) and relaxation time  $\tau = 2.2 \times 10^{-14} \text{ s}$

**e 2 | Temperature dependence of resistivity,  $\rho(T)$ .** Data from a conventional PANI-CSA film are shown for comparison. The SSDP