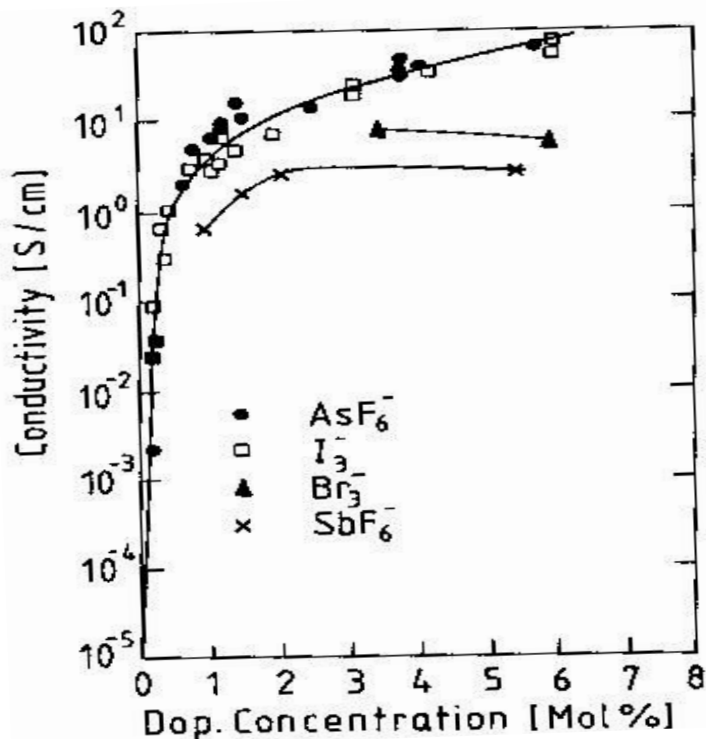


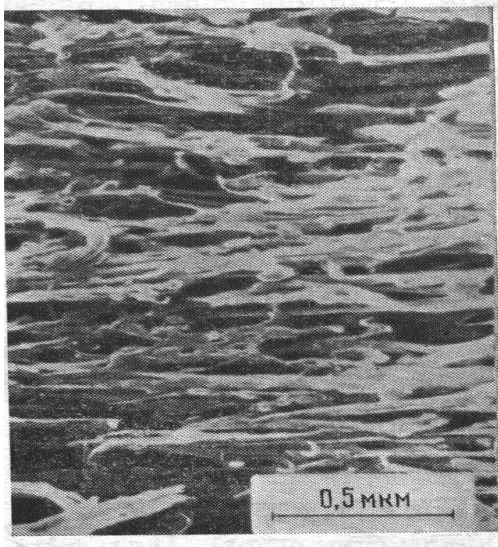
Электропроводность сильно легированных полимеров



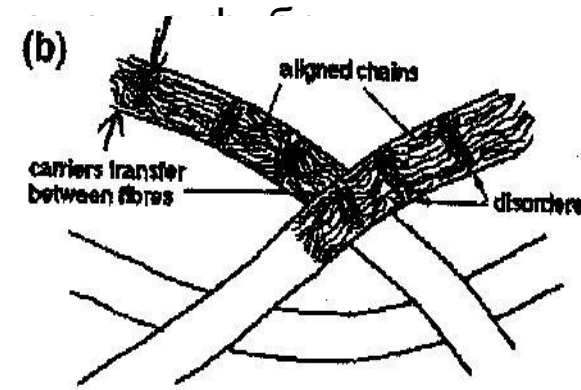
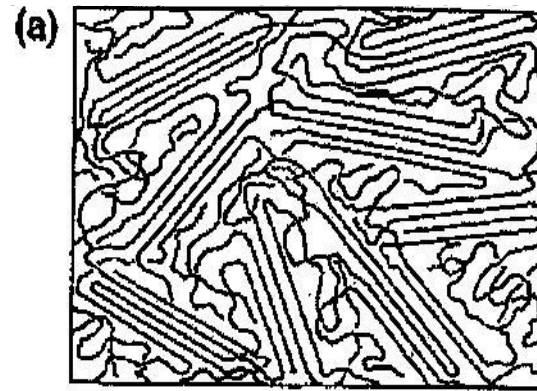
заметная проводимость в полимерах появляется при достаточно высоком уровне легирования (1-10 мол%), что на несколько порядков выше, чем в обычных полупроводниках. примесь при этом добавляет пи электроны в цепь, не разрушая ее, т.к. сама примесь остается за пределами цепи. Самый простой способ легирования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

Окислителями -акцепторами являются (Cl, Br, I, FeCl₃, AsF₅, PF₆). 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.



тигає
еннь
ежф
чнос
ти).



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

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

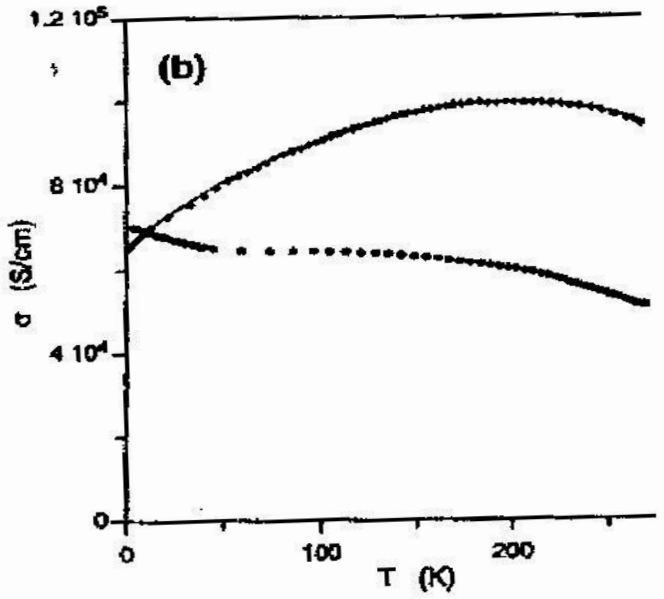
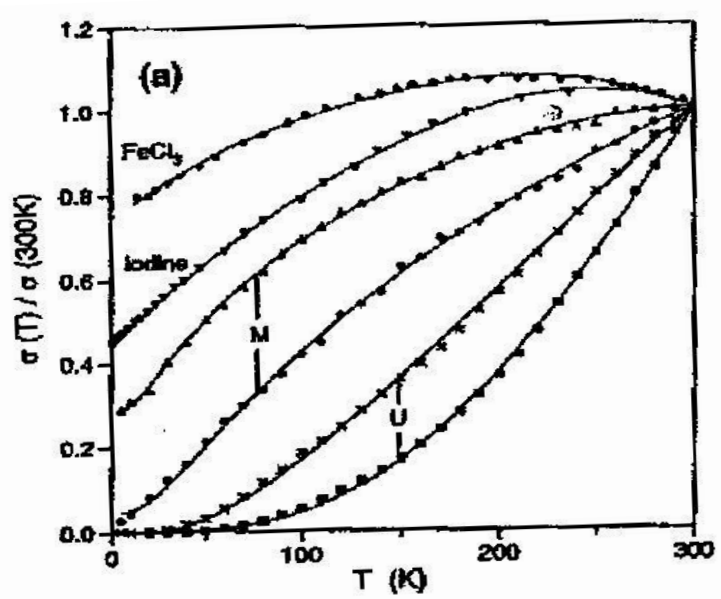
при вытягивании достигается ориентированное расположение фибрилл и, соответственно, уменьшение расстояния между ними. Что облегчает межцепочечный (межфибриллярный) перенос. При этом также увеличивается и прочность материала (например, вытянутый полиэтилен имеет прочность стали).

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



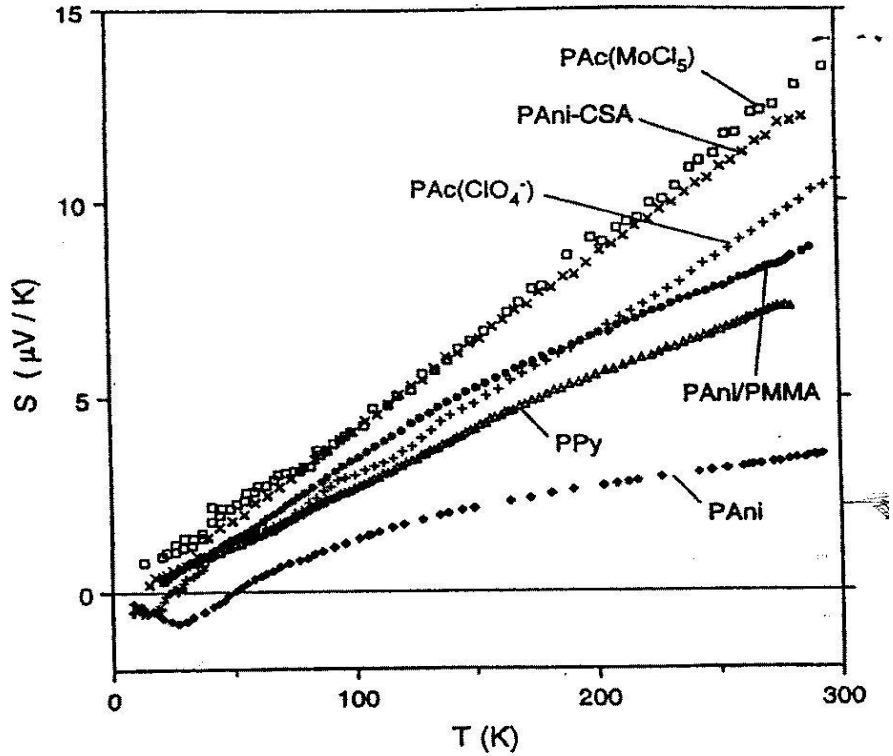
Температурные зависимости проводимости легированного ПА (Рис.а) демонстрирующие переход к квазиметаллической проводимости при высокой концентрации примеси (Рис.б)

Что же происходит в таких хорошо проводящих полимерах и каков механизм проводимости? При таких высоких концентрациях запрещенная зона закрывается (волновые функции солитонов, поляронов перекрываются) и для прыжковой проводимости термоэдс меняется с температурой более слабо - как корень от T. 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.

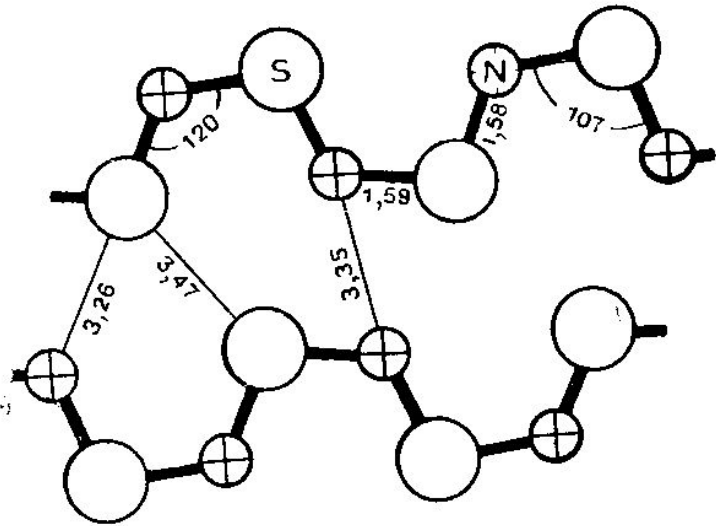
Какова же **величина максимальной проводимости в квазиодномерном металле**? Поскольку в одномерном металле большой импульс Ферми (порядка вектора обратной решетки), а единственный канал рассеяния – это рассеяние назад (что соответствует максимально большой передаче импульса), то ответственные за рассеяние 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 возрастать с уменьшением температуры. При комнатной температуре расчеты дают значение проводимости **$2 \cdot 10^6$ (ом см)⁻¹**. Однако реально достигаемая величина проводимости отличается на 1-5 порядков (10^1 — $3 \cdot 10^5$) (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.

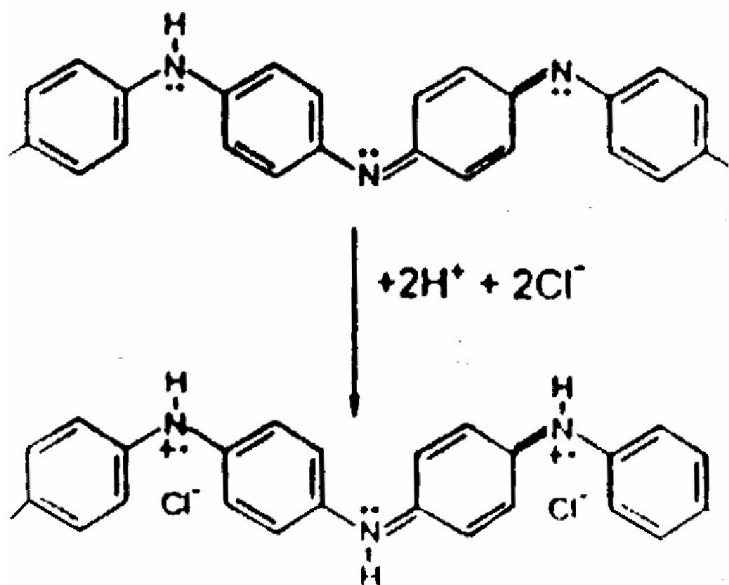
Полинитрид серы

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 $4000 \text{ (}\Omega \text{ см)}^{-1}$. 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 - 10^4 .

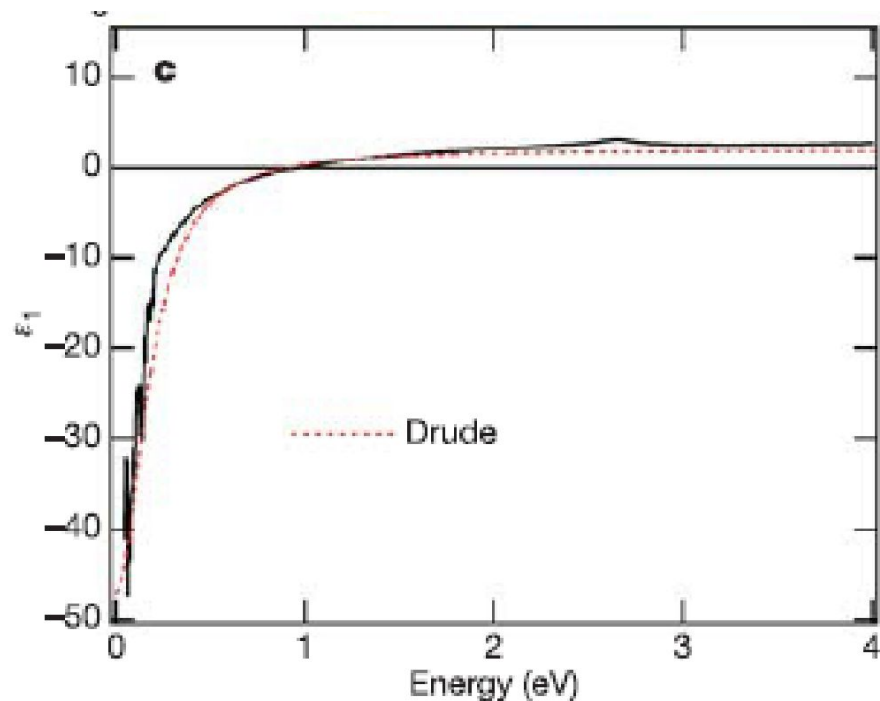
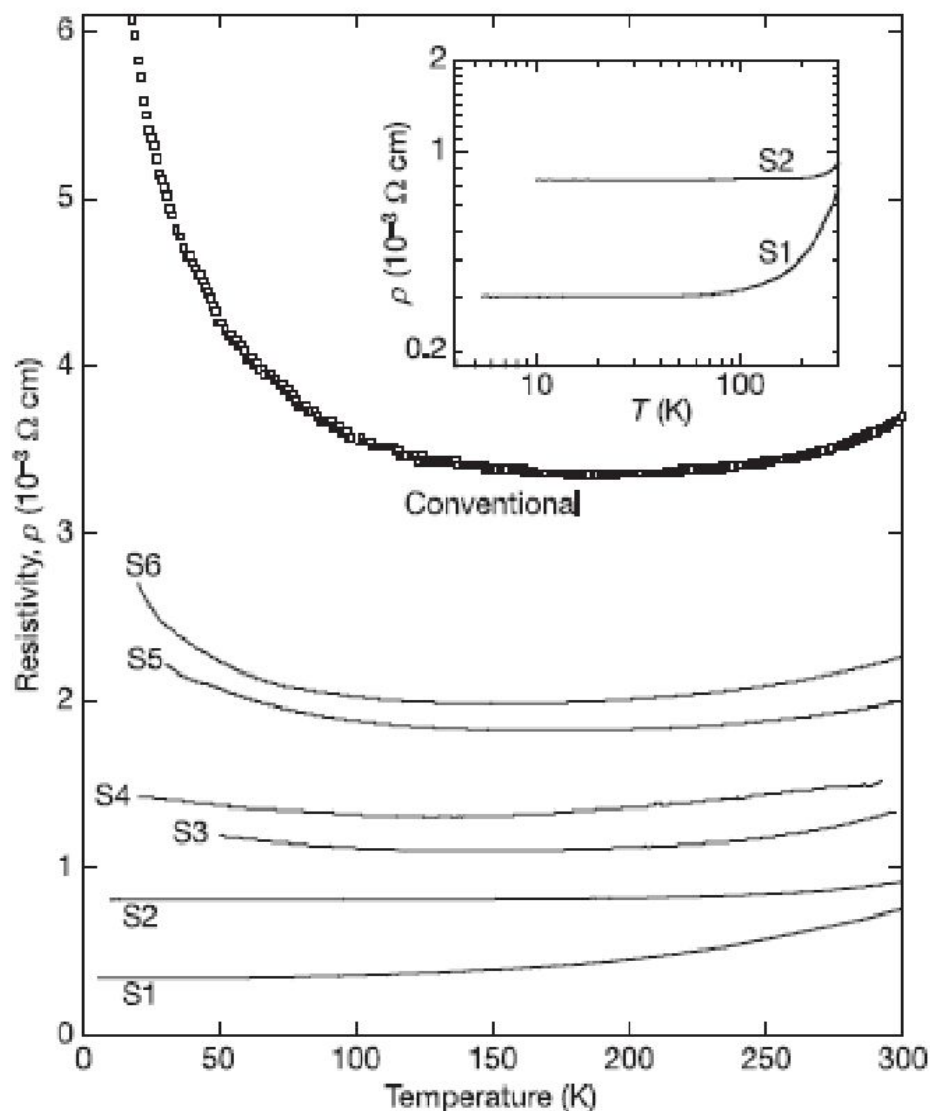
Полианилин



•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^+ (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 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 $\sim 25 \text{ мкм}$

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 ω_p and τ as above, $\omega_p = 10,500 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 1.3 \text{ eV}$) 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