

УДК 541.64:537.3

К.С.Тамбовцев (5 курс, каф. ФЭ), В.М.Капралова, к.ф.-м.н., доц.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИАНИЛИНОВЫХ СЛОЕВ

ABSTRACT: DC conductivity of thin doped polyaniline layers is measured using four-probe and two-probe methods. Temperature dependences of polyaniline layers conductivity are found to be different in the emeraldine and base forms of the polymer.

Полианилин (ПАНИ) является представителем класса электропроводящих полимеров, его проводимость можно изменять путем допирования в интервале $10^{-8} - 10^5$ См/м. Полианилин обладает также комплексом окислительно-восстановительных, анионообменных, нелинейных оптических свойств, способностью к экранированию электромагнитного излучения, фотоиндуцированному переносу заряда и другими. Выяснение механизма формирования, зарождения и роста слоев и дисперсных частиц полианилина является важной фундаментальной задачей, решение которой позволит обеспечить контролируемый синтез слоев и дисперсий заданных размеров, структуры и морфологии. Также остается до конца не выясненным механизм электропроводности полианилина [1].

Многие исследования полианилина посвящены изучению механизма электропроводности. Изменения электрических, оптических и магнитных свойств полианилина при допировании описываются как переход диэлектрик – металл в результате протонирования. Эти изменения отличаются от наблюдаемого у других проводящих полимеров: система сопряжения полианилина не является симметричной, вследствие чего уровень Ферми не находится посередине запрещенной зоны; в цепь сопряжения входят циклы углеродных атомов и атомы азота, что напоминает блок-сополимер типа А – В; электронное состояние полианилина зависит от количества электронов, приходящегося на повторяющееся звено, а также от количества протонов на повторяющееся звено. Сделано предположение, что в форме протонированного эмералдина структура полианилина представляет собой проводящие островки, являющиеся также областями кристалличности, в аморфной матрице. Перенос заряда осуществляется туннелированием между островками. В пределах островков возможны прыжки носителей заряда как вдоль полимерных цепей, так и между ними, то есть электроны имеют трехмерную делокализацию, обеспечивающую металлическую проводимость. Такое строение отличается от классических квазиодномерных органических проводников, в которых проводящие цепи изолированы друг от друга. Между островками находятся неупорядоченные аморфные области, в которых макроскопическая проводимость определяется перескоками электронов. Длина цепей сопряжения оценена в 50\AA в продольном направлении. Такие представления подтверждены измерениями проводимости и диэлектрической проницаемости на частоте $6,5 \cdot 10^9$ Гц, величины которых растут с увеличением степени допирования протонами [2], а также с помощью измерения температурных зависимостей электропроводности, термо-ЭДС, диэлектрической проницаемости, ВАХ и спектров ЭПР ориентированных слоев полианилина, допированного HCl [3].

Для выяснения природы перехода металл – диэлектрик и механизма электропроводности осуществлены [4] низкотемпературные измерения проводимости вплоть до температуры 0,01К. Показано, что при $T > 20\text{K}$ в проводимости участвуют не все имеющиеся носители заряда, тогда как при сверхнизких температурах, когда задействованы все носители, величина удельной проводимости достигает значений, характерных для меди.

Для измерения электропроводности в различных условиях использовалась автоматизированная установка для измерения характеристик полупроводников. Была сконструирована и изготовлена специальная ячейка для измерения удельного сопротивления образцов четырехзондовым методом. Опытные образцы представляли собой круглые пластины из кварцевого стекла диаметром 13мм с симметрично расположенными четырьмя золотыми контактами, и нанесенным поверх них слоем полианилина в протонированной форме. Полианилиновый слой образовывался на подложках в процессе синтеза. Толщина слоя полианилина составляла $(120 \pm 15)\text{нм}$. Определенная четырехзондовым методом удельная электропроводность для изученных образцов составила от 51См/м до 111См/м . Полученные значения удельной проводимости соответствуют значениям, известным из литературы и частных сообщений других исследовательских групп.

Измерения температурных зависимостей удельного сопротивления и удельной проводимости слоев протонированной и основной форм полианилина проводились двухзондовым методом. По полученным значениям проводимости σ можно оценить энергию активации проводимости ΔE , для полианилина в протонированной форме она оказывается равна 1,2эВ, что соответствует узкозонному полупроводнику. Полианилин в основной форме является диэлектриком, однако ΔE для него оказывается меньше, чем для протонированной формы, около 0,6эВ, что не представляется правдоподобным. Кроме того, в координатах $(1/T, \ln\sigma)$ полученные зависимости не являются прямолинейными. Видимо, в этом случае нельзя применять представления о зонной структуре, то есть требуются дополнительные эксперименты для объяснения механизма проводимости [5].

Анализ результатов работы позволяет сделать следующие выводы:

- полученные значения проводимости слоев полианилина соответствуют литературным данным, и результаты измерений можно считать достоверными;
- необходимо усовершенствовать измерительную ячейку, чтобы изолировать слои полианилина от влияния окружающей среды;
- необходимо продолжение экспериментов по изучению температурных зависимостей свойств пленок полианилина с различными степенями допирования, в том числе, диэлектрической проницаемости, проводимости, на постоянном и переменном токе.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тамбовцев К.С., Капралова В.М. Пленки электропроводящих полимеров: некоторые свойства и перспективы применения в электронике. // «XXXII Неделя Науки», часть VI, материалы межвузовской научной конференции, СПб, изд. СПбГПУ, 2003, С. 106-108.
2. H.N.S.Javadi, K.R.Cromack, A.G.MacDiarmid, A.J.Epstein. Microwave transport in the emeraldine form of polyaniline. // Phys.Rev. B, 1989, v.39, N6, P. 3579-3584.
3. Z.H.Wang, E.M.Scherr, A.G.MacDiarmid, A.J.Epstein. Transport and EPR studies of polyaniline: a quasi-one-dimensional conductor with three-dimensional “metallic” state. // Phys.Rev.B, 1992, v.45, N8, P. 4190-4202.
4. R.S.Kohlman, A.Zibold, D.B.Tanner, G.G.Ihas, T.Ishiguro, Y.G.Min, A.G.MacDiarmid, A.J.Epstein. Limits for metallic conductivity in conducting polymers. // Phys.Rev.Lett., 1997, v.78, N20, P. 3915-3918.

5. Тамбовцев К.С. Электропроводность полианилиновых пленок. // Выпускная работа бакалавра, СПбГУ, 2004.