



КОМПОЗИЦИОННЫХ ПИРОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Боймуратов Ф.Т¹., Исаев Х².¹ Доцент ALFRAGANUS UNIVERSITY . f.boymuratov@afu.uz , +98909277694,²Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности

Разработаны данному работу, прыжковая проводимость в полупроводниковых пирополимеры и композиционные полимерные материалы с нанодисперсными наполнителями могут быть включены в один общий класс неоднородных систем.

Ушбу мақолада ярим ўтказгичли пирополимерлар ва тўлдирувчиси металл нанозаррачалардан ташкил топган композит полимер материалларнинг бир жинсли бўлмаган системаларнинг умумий синфлари бўйича ўтказувчанлиги ўрганилган.

This work is developed, hopping conductivity in semiconductor pyro-polymers and composite polymeric materials with nanodispersed fillers can be included in one general class of heterogeneous systems.

Относительно низкотемпературный ($T \leq 450$ K) электроперенос в полупроводниковом ПАН осуществляется путем моттовской прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (Variable range hopping, VRH) [1]

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^x], \quad (1)$$

где численное значение показателя x - 0.25 подтверждалось в [2-3] методом спрямления в заранее выбранных координатах $\lg \sigma - T^{-1/4}$. Однако выполненный нами по данным этих работ анализ показывает, что с не меньшей точностью возможно спрямление и в других масштабах. Поэтому возникает вопрос о точном определении показателя x в (1), а в конечном счете и энергетического хода плотности локализованных состояний $g(\epsilon) = g_0 (\epsilon - \epsilon_F)^n$ вблизи энергии Ферми ϵ_F , поскольку имеет место связь [4] $x = n + 1/n + d + 1$, где d - размерность пространства. Исследование этого вопроса представляет собой материал данной работы.

Основной объект исследования - порошкообразный (диаметр зерен 0.5-1 мкм) ПАН, термообработанный в вакууме в интервале температур $T_i = 200-650$ °С изохронно в течение трех часов при каждой температуре с интервалом 50 °С. Измерения велись под давлением 3500 кг/см² в камере фиксированного давления [5]. Это позволяет, исключив контактные явления между частицами порошка, изучать свойства монолитного соединения [2].

Результаты измерений $\sigma(T)$ для серии образцов ПАН приведены на рис.1.



Для определения x в уравнении (1) в композитных материалах нами использован метод анализа температурной зависимости приведенной энергией активации проводимости. Этот метод обработки нами было использована для исследования температурной зависимости проводимости композиционных керамических материалов, содержащих наночастицы никеля [6,7]. В [8] показано, что для определения x можно воспользоваться уравнением

$$Lg \omega = B - x \lg T, \quad \omega = -\frac{1}{T} \frac{\partial \lg \sigma}{\partial T^{-1}} = \frac{\partial \lg \sigma}{\partial \lg T}, \quad (2)$$

где $B = \text{const}$, ω -приведенная энергия активации проводимости.

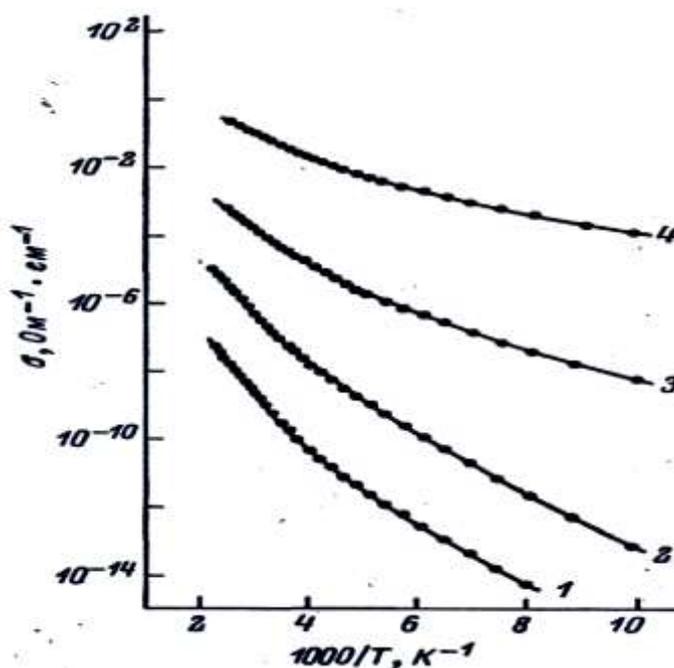


Рис.1. Электропроводность порошкообразного пиро-ПАН, термообработанных при T_t , °С: 1-350, 2-450, 3-550, 4-650.

На рис.2 приведена температурная зависимость ω для образцов, полученная графическим дифференцированием кривых рис. 1 в координатах $Lg \sigma - Lg T$.

Видно, что имеется три характерных области: высоко и низкотемпературная, разделенные переходной областью. В высокотемпературной области справа от кривой a на рис. 2 $\lg \omega - \lg T$, что соответствует $x=1$ в (1), т. е. проводимости с постоянной энергией активации $\Delta \epsilon$.

Излом, соответствующий резкому уменьшению энергии активации проводимости с понижением температуры на рис. 2, свидетельствует против того, что закон (3) связан с прыжковой ϵ_3 -проводимостью. Таким образом, закон (2) в нашем случае соответствует ϵ_1 -проводимости, а величина $\Delta \epsilon$ - щели между уровнем Ферми и порогом подвижности или уровнем протекания.

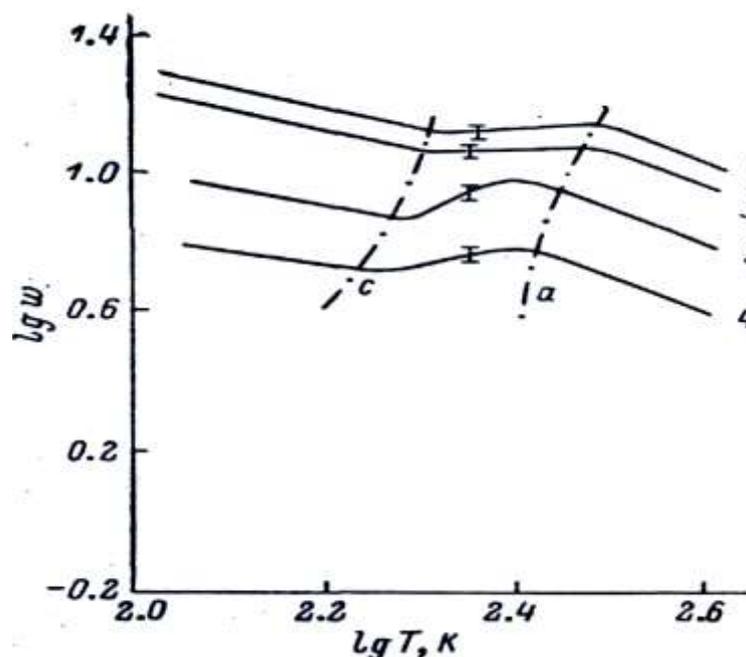


Рис. 2. Зависимость приведенной энергии активации порошкообразного пиро-ПАН, от температуры. Обозначения как на рис. 1.

$$\sigma = \sigma'_0 \exp(\Delta\varepsilon / kT), \quad (3)$$

При сравнительно низких температурах (слева от кривой *c*) $lg \omega \sim x \lg T$ с $x \sim 0.5$. Это соответствует частному случаю закона (1) для проводимости с переменной энергией активации (рис. 3)

$$\sigma = \sigma''_0 \exp[-(T_0/T)^{1/2}], \quad (4)$$

Формирование пирополимеров в первом приближении можно представить в виде процесса наполнения полимера ультрадисперсными «металлическими» частицами – областями полисопряжения.

Поэтому пирополимеры и композиционные полимерные материалы с нанодисперсными наполнителями могут быть включены в один общий класс неоднородных систем. В отличие от композиций с нанодисперсными металлическими частицами, в пирополимерах хорошо электропроводящие области возникают под действием физических факторов в результате сложных химических превращений и находятся в химически связанном состоянии с непроводящими участками.

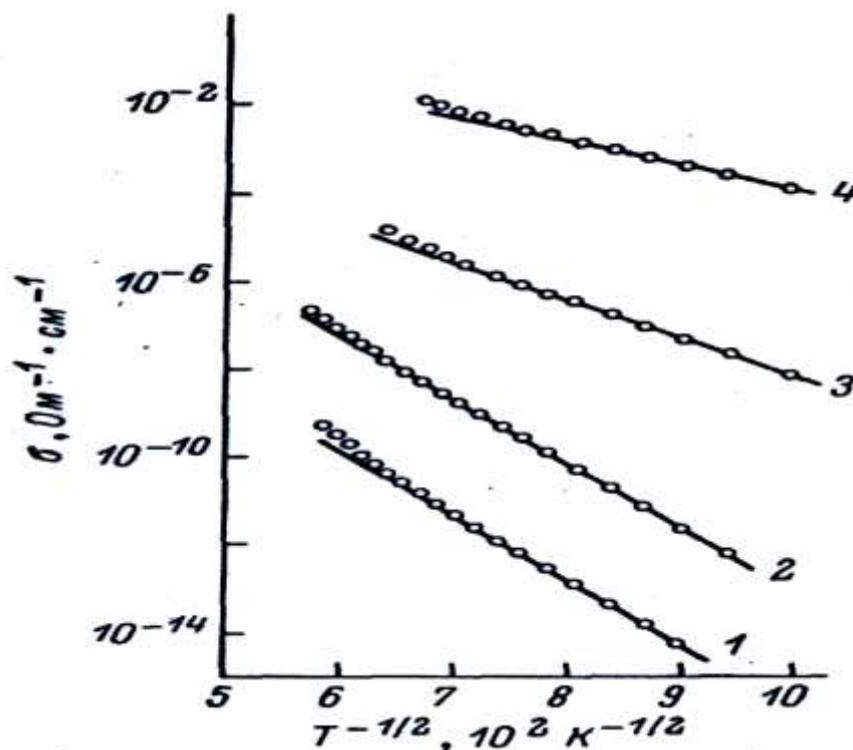


Рис.3. Электропроводность порошкообразного пиро-ПАН в характерном для низких температур масштабе. Обозначения, как на рис.1.

Анализ температурной зависимости электропроводности в рамках локальной энергии активации проводимости показывает что в этих композитах природа механизма высокотемпературной проводимости отличаются от низкотемпературной. Высокотемпературной области $\Delta E = \varepsilon_1$ – постоянно. Это означает, что в области $T \geq T_a$ в электропроводности в основном дают туннелирование носителей заряда между не ближайшее-соседними областями полисопряжения с постоянной энергией активации проводимости, т. е в этой области температур длина прыжка остаётся постоянным. При относительно низких температурах в области $T \leq T_c$ в таких системах проводимость характеризуется так называемой «скользящей» энергией активации, т. е длина прыжка (r) увеличивается с уменьшением температуры по закону $r \sim T^{-1/2}$ [8].

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mott N.F.J. Non-Cryst. Sol., 1968, vol.1,N 1,p.1-9.
2. Магруппов М.А. Успехи химии, 1981, т.50, №11, с.2106-2131.
3. Bucker W.J. Non-Cryst. Sol., 1973, vol.12, N1,p.115-128.
4. Забродский А.Г. ФТП, 1977, т.11, №3, с.595-598.
5. Умаров А.В., Абдурахманов У., Файзиев А.Р., Магруппов М.А. ПТЭ, 1985, №6, с.206.



6. Umar Abdurakhmanov, Shamil Sharipov, Yayra Rakhimova, Munira Karabaeva, and Maksudbek Baydjanov. Conductivity and Permittivity of Nickel-Nanoparticle-Containing Ceramic Materials in the Vicinity of Percolation Threshold.// J. Am. Ceram. Soc.2006.V.89.№ 9. pp. 2946–2948.
7. Umarbek Abdurakhmanov, Yayra Rakhimova, and Gafurjan Mukhamedov, Isaac Balberg. Temperature Dependence of the Conductivity in Ceramic Materials Containing Nickel Nanoparticles.// J. Am. Ceram. Soc.2009. V. 92.№.3. pp. 661–664.
8. Забродский А.Г., Зиновьева К.Н. Письма в ЖЭТФ, 1983, т.37, №8, с.369.