

14,17

Особенности процессов переноса заряда в нанокompозитах на основе полифениленоксида с фуллереном и эндофуллереном

© А.А. Кононов¹, Н.А. Никонорова², Р.А. Кастро¹

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kononov_aa@icloud.com

Поступила в Редакцию 6 июня 2021 г.

В окончательной редакции 6 июня 2021 г.

Принята к публикации 9 июня 2021 г.

Представлены результаты исследования процессов переноса электрического заряда в полимерных нанокompозитах на основе полифениленоксида с фуллереном C_{60} (1 и 8%) и с эндометаллофуллереном $Fe@C_{60}$ (1%) в качестве нанонаполнителей. С использованием существующих теоретических моделей рассчитаны значения параметров переноса заряда, такие как концентрация носителей N , длина свободного пробега R_w и высота потенциального барьера W_M . Для всех образцов путем анализа температурных зависимостей показателя степени s определен тип проводимости.

Ключевые слова: перенос заряда, прыжковый механизм проводимости, квантово-механическое туннелирование, полимерные нанокompозиты, фуллерен, эндометаллофуллерен.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51461.135

1. Введение

Полимеры являются идеальными матрицами для создания новых материалов с заданными свойствами, в частности, для получения мембран широкого назначения. Мембраны используют в процессах концентрирования и фракционирования смесей, очистки продуктов от сопутствующих примесей, при регенерации ценных компонентов, для получения обессоленной и очищенной воды, при решении экологических задач. В последнее время хорошо зарекомендовали себя мембраны из полифениленоксида (ПФО), а также композиты на его основе [1–3]. Модификации ПФО различными видами наполнителей приводят к существенным изменениям его диэлектрических, структурных и диффузионных свойств. Для улучшения мембранных свойств широко внедряют аллотропные формы углерода, одной из которых является фуллерен (C_{60}) [4].

При модификации ПФО фуллереном C_{60} образуются нанокompозиты с комплексами донорно-акцепторного типа. Изучение растворов этого комплекса реологическими и гидродинамическими методами показало [5], что связь ПФО с C_{60} является достаточно устойчивой, так как даже при разбавлении комплекс не разделяется на компоненты, хотя и имеет место небольшое уменьшение характеристической вязкости и асимметрии формы сегментов ПФО. Методами масс-спектрометрического термического анализа и дифференциальной калориметрии показано, что добавка фуллерена в ПФО повышает его термостабильность [6]. При исследовании спектров фотолуминесценции установлено наличие молекулярных

комплексов в пленках ПФО/ C_{60} , содержащих до 2 wt% C_{60} . При увеличении концентрации, начиная с 4% значительная часть молекул C_{60} находится в несвязанном с молекулами ПФО состоянии [7].

Наряду с хорошо исследованными фуллеренами C_{60} представляют интерес т.н. эндодральные фуллерены, содержащие во внутренней полости фуллеренового каркаса атомы металлов и неметаллов. Такие включения изменяют электрофизические свойства молекулы фуллерена, а соответственно, и полимерного композита.

В настоящей работе исследованы процессы переноса заряда в полимерных нанокompозитах на основе ПФО с фуллереном C_{60} и эндометаллофуллереном $Fe@C_{60}$. Цель работы — выявить влияние наполнителей C_{60} и $Fe@C_{60}$ на электрофизические свойства нанокompозита.

2. Методика эксперимента

Полимерной матрицей служил ПФО с молекулярной массой (M_M) = 178000 g/mol и плотностью 1.06 g/cm³. В качестве нанодобавки использовали фуллерен C_{60} и эндометаллофуллерен $Fe@C_{60}$ с содержанием более 99.5 mass% C_{60} (ООО „Фуллереновые технологии“, Россия). Композиты ПФО/ C_{60} и ПФО/ $Fe@C_{60}$ получали смешением растворов ПФО в хлороформе и фуллерена/эндофуллерена в толуоле. Пленки получали на поверхности целлофана в круглой форме, которую заполняли рассчитанным количеством 2%-го раствора полимера. Толщина пленок составляла 30–100 μ m. В настоящей работе представлены результаты исследова-

дования образцов следующего состава: ПФО/C₆₀(1%), ПФО/C₆₀(8%), ПФО/Fe@C₆₀(1%) и чистого ПФО. Выбор образцов определялся именно тем обстоятельством, что для ПФО/C₆₀(1%) и ПФО/Fe@C₆₀(1%) наполнитель находится в матрице полимера в молекулярно-диспергированном виде, когда между молекулами полимера и наполнителя есть химическая связь [8,9]. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя (уже при 4%) приводит к формированию кластеров фуллерена, которых в пленке ПФО/C₆₀(8%) будет заведомо больше. Поэтому интересно было сопоставить электрофизические свойства нанокompозитов с качественно различной структурой.

Измерения электропроводящих спектров были выполнены на диэлектрическом спектрометре „Concept-81“ (Novocontrol Technologies GmbH). Для получения экспериментальных данных пленочные образцы помещали между латунными электродами (диаметр верхнего электрода 20 mm). Для образцов систем ПФО, ПФО/C₆₀(1%), ПФО/C₆₀(8%), ПФО/Fe@C₆₀(1%) в интервале частот 10⁻¹–10⁶ Hz и температур –100—+250°C получены температурно-частотные зависимости действительной части комплексной проводимости σ' . Точность поддержания температуры на образце составляла $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Напряжение, подаваемое на образец, составляло $U = 1.0\text{ V}$.

3. Результаты и обсуждение

Частотные зависимости действительной части комплексной проводимости $\sigma'(f)$ в двойном логарифмическом масштабе для ПФО/C₆₀(1%) в интервале температур от 150 до 250°C представлены на рис. 1.

В интервале температур от –100 до 150°C зависимости $\sigma'(f)$ показывают линейный рост проводимости при увеличении частоты (рис. 2). Затем, при более высоких температурах, появляется излом (при частоте f_0) при переходе к частотно-независимой области $\sigma'(f)$ на низких частотах. Частота излома f_0 на зависимости $\sigma'(f)$ возрастает с ростом температуры. Для образцов других составов зависимости $\sigma'(f)$ качественно подобны.

Во многих аморфных полупроводниках и диэлектриках проводимость в электрическом поле имеет вид [10]

$$\sigma'(\omega) = A\omega^s. \quad (1)$$

Линейный рост σ' с увеличением частоты (по степенному закону), свидетельствует о прыжковом механизме проводимости. Переход от частотно-независимой к частотно-зависимой области означает начало релаксации проводимости [11].

В области низких частот ($f < 10^1\text{ Hz}$) в материале активировано максимальное число процессов поляризации, при этом пространственное движение заряженных частиц в почти постоянном (квазистационарном) электрическом поле ограничено потенциальными барьерами и дефектами структуры, которые препятствуют переносу электрических зарядов от электрода к электроду. При

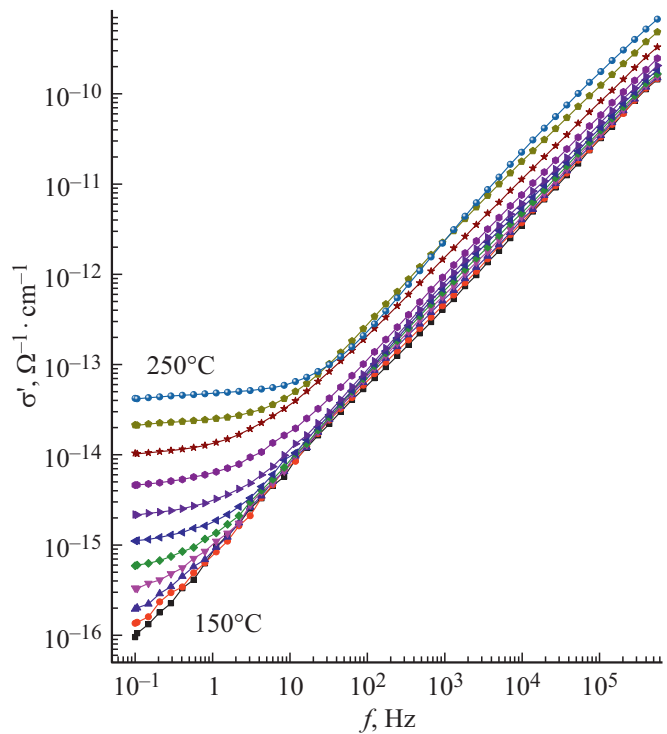


Рис. 1. Зависимость действительной части комплексной проводимости от частоты переменного поля при температурах от 150 до 250°C для ПФО/C₆₀(1%). Температурный шаг равен 10°C.

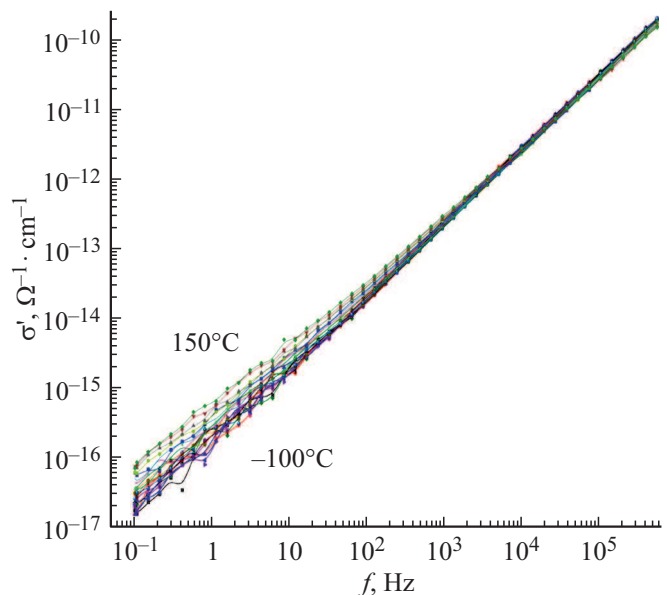


Рис. 2. Зависимость действительной части комплексной проводимости от частоты переменного поля при температурах от –100 до 150°C для ПФО/C₆₀(1%). Температурный шаг равен 10°C.

повышении частоты электрического поля заряженные частицы не успевают ориентироваться и, непрерывно следуя за изменением электрического поля, дают вклад

в проводимость. Одновременно „выключается“ их вклад в поляризацию, что проявляется в уменьшении (дисперсии) диэлектрической проницаемости [8,9]. Данное явление называется релаксацией проводимости.

Непрерывный рост проводимости в очень широком интервале частот (от 10^1 Hz) объясняется разницей в величинах потенциальных барьеров, которые требуется преодолеть заряженным частицам для рекомбинации, из-за отсутствия какого-либо порядка в полимерном материале. Следует ожидать, что при более высоких частотах зависимость $\sigma'(f)$ снова выйдет на „плато“. Это будет означать, что все переносчики заряда не успевают достигнуть локализованных состояний, а, следовательно, станут участвовать в переносе заряда — проводимость в материале достигнет максимума.

Очевидно, что проводимость в исследуемых материалах зависит также и от температуры. Однако влияние температуры является более явным в низкочастотном диапазоне, тогда как в области высоких частот значения σ' близки для разных температур и составляют $\approx 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, свидетельствуя о том, что исследуемые материалы лежат на границе между полупроводниками с проводимостью $\sigma = 10^4 - 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ и диэлектриками с $\sigma = 10^{-10} - 10^{-22} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Переход от частотно-независимой части спектра к частотно-зависимой происходит при частоте f_0 и свидетельствует о начале релаксации проводимости. С повышением температуры значение f_0 сдвигается в область высоких частот, что связано с уменьшением потенциального барьера между локализованными состояниями носителей заряда. Как видно из рис. 1, релаксация проводимости при температуре 250°C начинается уже при частоте $f_0 = 3 \cdot 10^1$ Hz. С понижением температуры уже при 150°C вышеупомянутый переход исчезает, и на графике остается только частотно-зависимая область спектра (рис. 2).

Динамика изменения значения показателя степени s (формула (1)) от температуры является важным фактором при определении типа проводимости в материале. В случае квантово-механического туннелирования (QMT) показатель степени s растет с повышением температур [12]; в рамках модели классического прыжкового механизма через потенциальный барьер (НОВ) $s = 1$ [13]; в модели коррелированных прыжков (СВН) через потенциальный барьер s уменьшается с ростом температуры [14]. В полимерных материалах чаще всего наблюдаются две модели переноса заряда: квантово-механическое туннелирование и коррелированные прыжки через потенциальный барьер.

Согласно модели СВН (correlated barrier hopping), в электрическом поле электроны совершают прыжки, преодолевая потенциальный барьер

$$W = W_M - \frac{ne^2}{\pi\epsilon\epsilon_0 r}, \quad (2)$$

где W_M — максимальная высота потенциального барьера, ϵ — диэлектрическая проницаемость материала,

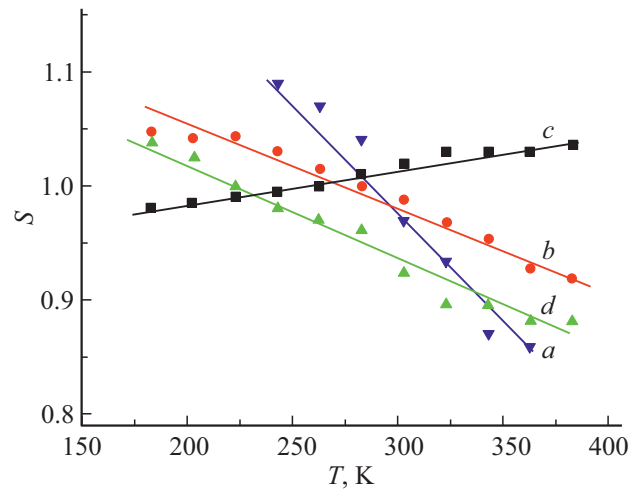


Рис. 3. Зависимость показателя степени s от температуры для образцов чистого ПФО (a), ПФО/ $C_{60(1\%)}$ (b), ПФО/ $Fe@C_{60(1\%)}$ (c), ПФО/ $C_{60(8\%)}$ (d).

ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, r — расстояние между двумя положениями носителя заряда, n — число электронов, совершающих прыжок (n принимает значения 1 и 2 для случаев поляронного и биполяронного процессов соответственно).

В рамках модели СВН выражение для проводимости на переменном токе имеет вид

$$\sigma'(\omega) = \frac{\pi^3 N^2 \epsilon \epsilon_0 \omega R_\omega^6}{24}. \quad (3)$$

Здесь N — плотность пар состояний, между которыми совершают прыжки носители заряда.

Связь между длиной прыжка R_ω и высотой потенциального барьера выражается соотношением

$$R_\omega = \frac{e^2}{\pi\epsilon\epsilon_0} \left[W_M - kT \ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) \right]^{-1}. \quad (4)$$

С другой стороны, показатель степени s связан с высотой потенциального барьера W_M выражением

$$s = 1 - \frac{6kT}{[W_M - kT/(\omega\tau_0)]}. \quad (5)$$

Формулу (5) можно упростить в первом приближении

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_M}. \quad (6)$$

С целью выявления типа проводимости в исследуемых материалах, значения показателя степени s были рассчитаны путем линейной аппроксимации экспериментальных кривых (рис. 2); зависимости показателя степени s от температуры представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что для чистого ПФО (a), ПФО/ $C_{60(1\%)}$ (b) и ПФО/ $C_{60(8\%)}$ (d) показатель степени s уменьшается с ростом температуры. Для ПФО

Таблица 1. Значение параметров переноса заряда в чистом ПФО

$t, ^\circ\text{C}$	f, Hz	s	$N, \text{m}^{-3} \cdot 10^{22}$	$R_\omega, \text{m} \cdot 10^{-10}$	W_M, eV
100	$1.1 \cdot 10^6$	0.88	10.1	28.4	1.5
	9838.8		6.9	32.6	
	1.5		4.7	44.8	
50	$1.1 \cdot 10^6$	0.90	10.0	28.2	1.6
	9838.8		5.9	31.5	
	1.5		5.9	40.6	
30	$1.1 \cdot 10^6$	0.96	213.1	10.2	3.7
	9838.8		133.7	10.5	
	1.5		225.2	11.2	

Таблица 2. Значение параметров переноса заряда в композите ПФО/ $C_{60(1\%)}$

$t, ^\circ\text{C}$	f, Hz	s	$N, \text{m}^{-3} \cdot 10^{22}$	$R_\omega, \text{m} \cdot 10^{-10}$	W_M, eV
100	$1.1 \cdot 10^6$	0.92	44.0	13.8	2.4
	9838.8		41.9	14.9	
	1.5		36.6	17.7	
50	$1.1 \cdot 10^6$	0.95	233.1	8.1	3.7
	9838.8		216.2	8.4	
	1.5		200.6	9.2	
30	$1.1 \cdot 10^6$	0.99	3537.0	2.1	13.1
	9838.8		12132.1	2.1	
	1.5		13586.6	2.2	

Таблица 3. Значение параметров переноса заряда в композите ПФО/ $C_{60(8\%)}$

$t, ^\circ\text{C}$	f, Hz	s	$N, \text{m}^{-3} \cdot 10^{22}$	$R_\omega, \text{m} \cdot 10^{-10}$	W_M, eV
100	$1.1 \cdot 10^6$	0.86	3.9	36.4	1.3
	9838.8		1.4	43.7	
	1.5		1.7	69.0	
50	$1.1 \cdot 10^6$	0.93	53.2	15.5	2.5
	9838.8		22.6	16.5	
	1.5		38.2	18.9	
30	$1.1 \cdot 10^6$	0.97	608.9	6.7	5.2
	9838.8		316.6	6.9	
	1.5		517.3	7.2	

с эндодральным фуллереном обнаруживается сравнительно медленный рост показателя s с увеличением температуры.

Можно полагать, что образцам ПФО/ $C_{60(1\%)}$, чистому ПФО и ПФО/ $C_{60(8\%)}$ соответствует модель СВН.

Из формул (2)–(6) рассчитаны значения параметров N , R_ω и W_M при разных температурах для исследуемых образцов (см. таблицы 1–3). Получено, что высота потенциального барьера уменьшается с повышением температуры.

В отличие от чистого ПФО, ПФО/ $C_{60(1\%)}$ и ПФО/ $C_{60(8\%)}$, пленка ПФО/ $Fe@C_{60(1\%)}$ обнаруживает рост показателя степени s с повышением температуры, что наблюдается в рамках модели квантово-механического туннелирования (QMT). Молекулярный механизм такого поведения требует дальнейшего изучения.

Как уже говорилось ранее, в большинстве полимеров, включая ПФО, наблюдаются оба механизма переноса заряда, однако один всегда является преобладающим. В данной работе обнаружено, что при введении атома железа в фуллерен в композиционном материале наблюдаются изменения, в результате которых происходит смена лидирующего типа проводимости, т. е. переход от прыжков носителей заряда через потенциальный барьер к квантово-механическому туннелированию. Это может быть вызвано ярко выраженными металлическими свойствами железа. Атом железа, инкапсулированный в молекулу фуллерена, выполняет роль электронодора. Атомы металла передают свои валентные электроны на внешнюю поверхность фуллереновой оболочки, тем самым изменяя общий заряд частиц наполнителя.

4. Заключение

В результате исследования процессов переноса электрического заряда в нанокompозитах на основе ПФО с фуллереном и эндометаллофуллереном обнаружен переход от частотно-независимой к частотно-зависимой области на зависимостях $\sigma'(f)$, при котором начинается процесс релаксации проводимости. Проводимость в образцах ПФО и в ПФО с фуллереном носит преимущественно прыжковый характер, т. е. согласуется с моделью прыжков через потенциальный барьер (СВН). В случае внедрения Fe в C_{60} тип проводимости меняется; в материале начинает преобладать перенос заряда за счет квантово-механического туннелирования. Для образцов ПФО/ $C_{60(1\%)}$, чистого ПФО и ПФО/ $C_{60(8\%)}$ рассчитаны значения параметров переноса заряда. Обнаружено, что высота потенциального барьера, который преодолевают заряженные частицы, следуя за электрическим полем, уменьшается с повышением температуры. Самые высокие значения высоты потенциального барьера W_M соответствуют составу ПФО/ $C_{60(1\%)}$, когда наполнитель находится в матрице полимера в молекулярно-диспергированном виде, а между молекулами полимера и наполнителя наблюдается химическая связь.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Министерства просвещения России (проект № FSN-2020-0026).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.Ю. Пулялина, В.А. Ростовцева, Л.В. Виноградова, Г.А. Полоцкая. Мембраны и мембранные технологии **8**, 2, 93 (2018).
- [2] В.М. Юдович, М.Е. Юдович, А.М. Тойкка, А.Н. Пономарёв. Вестн. Санкт-Петербургского ун-та. Сер. 4. Физика. Химия **3**, 59 (2009).
- [3] Г.А. Полоцкая, С.В. Гладченко, А.В. Пенькова, В.М. Кузнецов, А.М. Тойкка. ЖПХ **78**, 9, 1493 (2005).
- [4] Ю.А. Михайлин. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. Изд-во „Профессия“, СПб (2006). 624 с.
- [5] П.Н. Лавренко, Н.П. Евлампьева, Д.М. Волохова, Л.В. Виноградова, Е.Ю. Меленевская, В.Н. Згонник. Высокомолекулярн. соединения А **44**, 2, 289 (2002).
- [6] Л.А. Шибазев, И.М. Егоров, В.Н. Згонник. Высокомолекулярн. соединения А **43**, 1, 211 (2001).
- [7] Ю.Ф. Бирюлин, Е.Ю. Меленевская, С.Н. Миков, С.Е. Орлов, В.Д. Петриков, Д.А. Сыкманов, В.Н. Згонник. ФТП **37**, 1, 110 (2003).
- [8] N.A. Nikonorova, A.A. Kononov, G.A. Polotskaya, R.A. Castro. Polymer Sci. A **62**, 2, 116 (2020).
- [9] N.A. Nikonorova, G.A. Polotskaya, A.A. Kononov, B.R. Hinderliter, K.L. Levine, R.A. Castro. J. Non-Cryst. Solids **483**, 99 (2018).
- [10] N.F. Mott. Electronic processes in non-crystalline solids. Clarendon, Oxford (1979). 465 p.
- [11] J. Colmenero. Phys. Rev. Lett. **69**, 3, 478 (1992).
- [12] A.R. Long. Adv. Phys. **31**, 5, 553 (1982).
- [13] M. Pollak. Phys. Rev. Lett. **28**, 22, 1449 (1972).
- [14] G.E. Pike. Phys. Rev. B **6**, 4, 1572 (1972).

Редактор Е.В. Толстякова