

- [1] B a c h t o l d W. // IEEE Trans. Mag. 1979. V. MAG-15. P. 558-561.
- [2] B a c h t o l d W. et al. // Patent USA. 1980. Int. Cl. G11C11/44 N 4186441.
- [3] U e h a r a S., N a g a t a K // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 39. N 12. P. 992-993.
- [4] З в е з д и н А.К., П о п к о в А.Ф. // Электронная промышленность. 1983. В. 8 (125). С. 20-23.
- [5] P a r i s i J., H u e b e n e r R.P., M u h l r m e i e r B. // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 40. N 10. P. 907-909.
- [6] M i y a h a r a K. et al. // IEEE Trans Mag. 1987. V. MAG-23. N 2. P. 875-878.
- [7] F u s c o - G i r a r d M., M a n c i n i F. // Physica. 1983. V. BC 123. N 1. P. 75-95.
- [8] Ш м и д т В.В. Введение в физику сверхпроводников, М.: Наука, 1982. 238 с.

Донецкий физико-технический институт АН УССР

Поступило в Редакцию  
28 ноября 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 4

26 февраля 1990 г.

11

© 1990

А.Н. Чувывров, Ю.А. Лебедев,  
В.М. Корнилов, В.Н. Салимгареева

### СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОК КВАЗИДВУМЕРНОГО ГРАФИТА, ПОЛУЧЕННОГО ПИРОЛИЗОМ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

В настоящее время электропроводящие полимеры благодаря своим специфическим электронным свойствам — способности менять электропроводность на несколько порядков, вплоть до металлической при химическом или электрохимическом допировании, — вызывают значительный интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения [1].

Среди различных проводящих полимеров наиболее изученным является полиацетилен —  $(\text{CH})_x$ , однако химическая нестабильность ограничивает его практическое применение. В связи с этим, по-прежнему привлекают внимание графитоподобные материалы, кото-

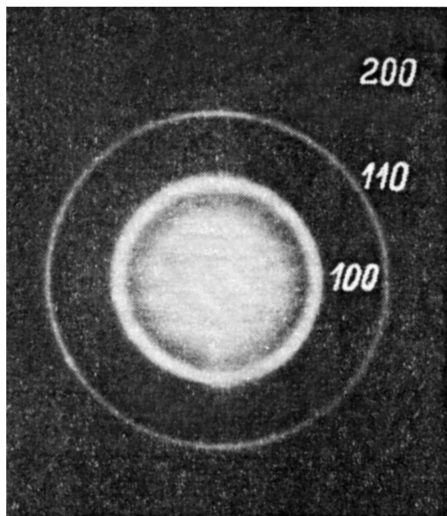
рые также являются хорошими проводниками, но значительно более стабильны. Их металлические свойства связаны, по-видимому, с подавлением неустойчивости Пайерлса, характерной для одномерной системы путем формирования двух- или трехмерной  $\pi$ -сопряженной системы. Одним из методов получения таких материалов является термообработка полимеров, например, поливинилхлорида, полиакролонитрила [2] в инертной атмосфере, причем структура и свойства получающихся пирополимеров в значительной степени определяются составом и строением исходного полимера и условиями термообработки.

В данной работе изучаются структурные и электрофизические свойства высокопроводящих и стабильных пироуглеродных пленок, полученных путем термической обработки полиацетилена.

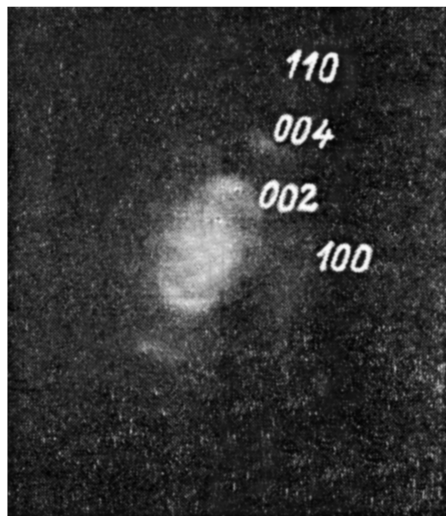
В качестве объекта исследования использовался полиацетилен, синтезируемый в условиях межфазного дегидрохлорирования поливинилхлорида под воздействием гидроксида калия в присутствии катализатора триэтилбензиламмоний [3]. Степень дегидрохлорирования регулировалась путем изменения концентрации дегидрохлорирующего агента в реакционной смеси и составляла 50–95%. Термообработка проводилась в кварцевой трубке, с целью удаления летучих продуктов пиролиза и предотвращения окисления полиацетилена процесс проводился в вакууме (остаточное давление  $\sim 10^{-3}$  Тор). Скорость нагрева составляла 2.5 град/мин, время выдержки при температуре пиролиза до 6 часов.

Оптические измерения проводились на поляризационно-оптическом микроскопе „Amplival pol-u“, снабженном спектрофотометрической насадкой с диапазоном длин волн 250–800 нм. Структура и морфология полученных пироуглеродных пленок изучалась с помощью сканирующего (РЭМ-200) и просвечивающего (ЭММА-4) электронных микроскопов. Положение рефлексов на картинах электронной дифракции определялось с использованием стандартных образцов природного графита. Электропроводность пленок измерялась комбинированным четырехзондовым и двухзондовым (для определения сквозной электропроводности) методами.

Термообработка исходного полимера при температурах до  $\sim 1500$  К ведет к образованию обычного карбонизированного продукта, графитизирующегося при температурах выше 2500 К. Наряду с ним, на поверхности раздела полимер-стенка реакционного сосуда развивается плотная блестящая пленка толщиной  $\sim 10$ – $100$  мкм с резко выраженным слоистым строением. При образовании этой пленки происходит резкое падение веса полимера, увеличение доли конденсированного углерода и размеров графитоподобных областей, что сопровождается появлением и ростом интенсивности ИК-полос поглощения в области  $840$ – $890$   $\text{см}^{-1}$  и  $650$ – $670$   $\text{см}^{-1}$ , соответствующих деформационным колебаниям ароматических C–H связей и разветвленных углеродных сеток. Твердые углеродные пленки толщиной  $10$ – $100$  мкм с ограниченной гибкостью и ярким металлическим блеском (коэффициент отражения при нормальном падении светового пучка составляет  $\sim 30\%$  и слабо



а



б

Рис. 1. Электронограммы пирографитовой пленки, полученные для случая нормального (а) и приблизительно параллельного (б) направления падения электронного пучка относительно плоскости пленки.

зависит от длины волны в интервале 350–750 нм) были получены при термообработке в интервале температур 1500–2800 К. Типичная электронограмма такой пленки, полученной при 1500 К приведена на рис. 1, а. Дифракционная картина состоит из нескольких размытых колец с брегговскими расстояниями 2,1, 1, 2 Å и т.д., соответствующих отражениям вида  $(hk0)$  графитовой сетки. Другая проекция обратной решетки, полученная для случая, когда электронный пучок приблизительно параллелен плоскости пленки, дана на рис. 1, б. Здесь кроме двумерных отражений  $(hk0)$ , расположенных в экваториальном направлении, имеются 4–6 рефлекса вида  $(00l)$ , характеризующие среднее расстояние между графитоподобными слоями вдоль нормали к плоскости пленки —  $d_{002} = 3,49$  Å ( $T=1500$  К).

Угловые размеры первого меридианального рефлекса  $(002)$  определяют дисперсию локальной ориентации графитоподобных слоев относительно нормали, которая довольно велика в пленке, полученной при  $T=1500$  К (рис. 2). В процессе последующего отжига происходит значительная структурная перестройка пленок, приводящая к росту совершенства структуры и размеров графитоподобных сло-

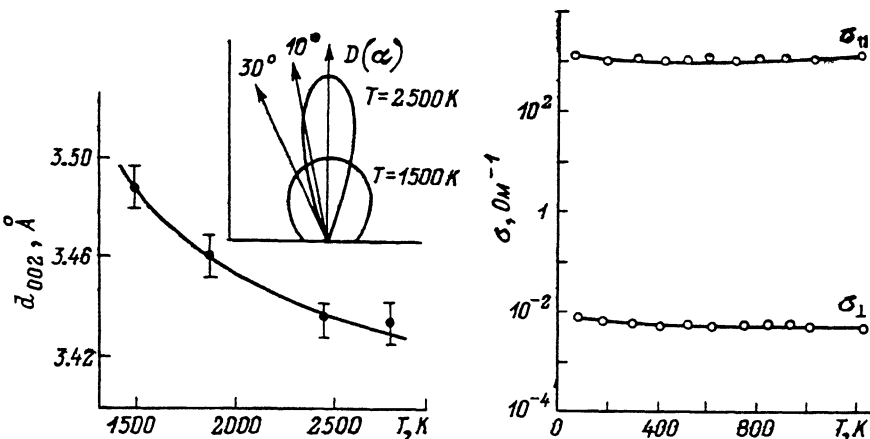


Рис. 2. Зависимость межслоевого расстояния  $d_{002}$  и функции локальной разориентации графитоподобных слоев  $D(\alpha)$  (на вставке) от температуры обработки.

Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности пленки.

ев и их укладки. При этом межслоевое расстояние  $d_{002}$  уменьшается с 3.49 Å до 3.43 Å при  $T=2800$  K, а степень ориентации графитоподобных слоев сильно возрастает (рис. 2). Значение межслоевого расстояния  $d_{002}$  для исследуемой пленки больше аналогичных величин для различных органических материалов, термообработанных при подобных температурах, например, поливинилхлорида (3.418 Å, 2340 K), углеродного волокна на основе полиакрилонитрила (3.400 Å, 2800 K), нефтяного кокса (3.418 Å, 2340 K) и близко к значению  $d_{002}$  турбостратного углерода [4].

Анизотропия структуры полученной пирографитовой пленки проявляется и в электрофизических свойствах. Так, отношение электропроводности параллельной  $\sigma_{\parallel}$  и перпендикулярной  $\sigma_{\perp}$  плоскости пленки  $\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}}$  достигает величины  $10^4$  (рис. 3), а сами величины  $\sigma_{\parallel}$ ,  $\sigma_{\perp}$  слабо зависят от температуры измерения в интервале 100–1000 K. Известно, что полуметаллические свойства кристаллического графита определяются особенностями взаимодействия электронов в атомах, принадлежащих одному слою. В трехмерной модели графита учитывается и взаимодействие между слоями, причем перекрытие между соседними плоскостями составляет  $\sim 0.39$  эВ

по сравнению со значением 3.16 эВ в плоскости одиночного графитового слоя [5]. Поэтому в чистом графите  $\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}}$  около  $10^3$  при значении проводимости вдоль двумерных слоев  $\sigma_{\parallel} \sim 0,5 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}$  [5, 6]. В нашем случае эта анизотропия еще выше, поскольку в отличие от трехмерного графита, где расстояние между слоями атомов углерода составляет 3.35 Å, графитовые слои в исследуемой пироуглеродной пленке разделены большим расстоянием 3.43 Å. Это приводит к ослаблению взаимодействия между слоями и уменьшению проводимости в перпендикулярном направлении до  $6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}$ . Следует отметить, что дефектность и структурное несовершенство атомных слоев полученной пленки снижают величину проводимости  $\sigma_{\parallel}$  до  $1 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}$  по сравнению с данными [5].

Полученные результаты позволяют понять некоторые проблемы графитации ряда полимеров, нефтяных и каменноугольных пеков. Термическая обработка полиацетилена приводит к формированию больших ( $\sim 100 \text{ Å}$ ) азимутально разупорядоченных графитовых сеток, для которых даже при  $T \sim 2800 \text{ К}$  затруднено вращение и образование трехмерно упорядоченной структуры. В случае же пеков, формируются двумерные островковые графитовые сетки небольшого размера 25–50 Å [7], которые уже при  $T \sim 1800 \text{ К}$  начинают взаимопорядочиваться, т.к. их подвижность значительно выше. Это приводит к образованию графита с низкой степенью анизотропии структуры и физических свойств.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Гарнье Ф. // Успехи физических наук. 1989. Т. 157. В. 3. С. 513–527.
- [2] Гутман Ф., Лайонс А. Органические полупроводники. М.: Мир. 1970. 696 с.
- [3] Чувывров А.Н., Леплянин Г.В., Мочалов А.П., Корнилов В.М., Лебедев Ю.А. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. В. 1. С. 276.
- [4] Касаточкин В.И. // Изв. АН СССР. ОТН. 1953. № 10. С. 1401.
- [5] Dresselhaus M.S., Dresselhaus S. // Adv. Phys. 1981. V. 30. P. 139.
- [6] Котосонов А.Г. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. С. 995.
- [7] Лебедев Ю.А., Чувывров А.Н., Корнилов В.М. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 5. С. 1145.

Отдел физики Башкирского  
научного центра  
Уральского отделения  
АН СССР, Уфа

Поступило в Редакцию  
12 сентября 1989 г.  
В окончательной редакции  
11 января 1990 г.