

絕 密

聚丙炔腈半导体材料的初步研究

中国科学院物理研究所

1960·4·25·

内 容

- 一、 引 言
 - 二、 丙 烯 腈 的 聚 合
 - 三、 样品的成型
 - 四、 热处理的影响
 - 五、 辐照的影响
 - 六、 盐类处理的影响
 - 七、 结 论
- 文 献

半导体材料和器件在国民经济、国防技术和人民生活中的广泛用途已经为人所共知。二十世纪五十年代，半导体电子学器件在世界各国获得了长足发展。我国十年来，特别是一九五八年大跃进以来，半导体方面的工作更是突飞猛进，遍地开花，短期内定将全面占领阵地赶上世界水平。可以预期，六十年代里半导体电子学器件将从尖端技术成为普遍的，大规模运用的工业技术，而半导体材料将会找到新的应用领域。半导体能量转换器件（例如温差发电机）就可能是这种大有希望的新方向之一。因此，最近时期各国都努力在各种新半导体材料方面进行探索，例如，在碳化硅，三五族元素化合物乃至低分子玻璃半导体方面，都作了不少工作。有机半导体和有机半导体中的一种——高分子半导体，是探索新半导体材料的方向之一，而且是大有希望的方向之一。当然，高分子半导体目前还只是作为一种有希望的材料在进行研究，它距离实际应用还有一段路程。

利用具有大共轭双键体系的高聚物制取新的半导体材料的思想，在文献中已出现了几年，〔1，2〕。最近苏联学者托普切夫、卡尔金等人所完成的工作〔3〕更进一步说明了获得高分子半导体材料的实际可能性。制取和研究新的高分子半导体材料已成为目前国际上尖端研究方面之一。苏联在这方面已投入了巨大力量，完成了不少有价值的工作〔4〕。

中国科学院从1959年年底开始高分子半导体的研究工作。在党的坚强领导下，在很短的时间内已经取得了一些成绩。我们的工作也证明了新的半导体材料大有希望。同时，从工作中也体会到，为了使新材料能够得到技术应用，必须解决许多复杂的理论和实际问题，必须对材料

进行全面和深入的物理研究。这种研究要求化学、物理等方面的广泛协作。

我們在很短時間內完成的研究工作，只能認為是一些初步探索。从这些研究結果中作出的結論还不是經過反复檢驗的定論。进一步的深入研究可能会对这些看法作出严重的修正，甚至推翻現有的某些論点。

这些工作是由科学院几个所的同同志共同完成的，因而很难在一篇报告里对工作的各个方面都介紹得很深入細致。以下簡要的介紹我們作过的工作，即聚丙烯腈的制取，成型，以及研究各种后处理对其結構和性质的影响。

二 丙 烯 腈 的 聚 合

在合成方面我們采用了氧化还原引发，离子型引发及紫外光引发三种聚合方法。氧化还原引发聚合，在改变聚合条件以后，可以得到不同分子量的聚合物，希望能得到合适的材料。离子型引发聚合可能得到排列較为整齐的定向聚合物。紫外光引法聚合，主要为了排除杂质的影响。

(一) 氧化还原引发聚合

主要采用过硫酸鉀及保險粉 ($K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_4$) 系統引发，在水溶液中进行聚合，通过改变引发剂的用量 (相当于单体重量的 2—15%) 和改变反应温度 (0—40°C)，共得到十一种不同分子量的产品。(自 90,000 到 700,000)。反应分別在氮气和空气下进行。在反应过程中並未发现氧气的明显影响，所以大部分聚合反应都是在空气中进行的。也曾通过控制反应時間，取得了不同轉化率的聚合物。希望能得到分子量較均匀和支化較少的产品。

为了降低产品的分子量，曾在上述系統中引入異丙醇，在室溫下反应 2 小时，得到分子量为 20,000 的聚合物。轉化率为 94%。

(二) 离子型引发聚合

(1) 以丁基鎂作引发剂，在二甲基甲酰胺中进行聚合。反应温度为 -30 到 -40°C ，时间为2小时，所得聚合物以水沉淀出来，然后用乙醇，丙酮洗涤，得到黄色粉状聚合物。转化率为60%。分子量为1.2万。

(2) 以溴化丁基鎂(格式试剂)作引发剂，在无水乙醚中进行聚合，反应温度为 75°C ，时间为3小时，得黄绿色糊状物，水解后成深黄色粉末，部分溶于丙酮。转化率89%。分子量为2.4万。

(三) 紫外光引发聚合：

为了取得不含任何杂质，纯度较高的聚合物，我们采用了以紫外光直接照射引发的方法，使丙烯腈进行本体聚合。反应是在带有冷凝管的石英瓶中冰浴里进行。反应时间为24小时。得到分子量为1,020,000的聚合物。转化率73%。

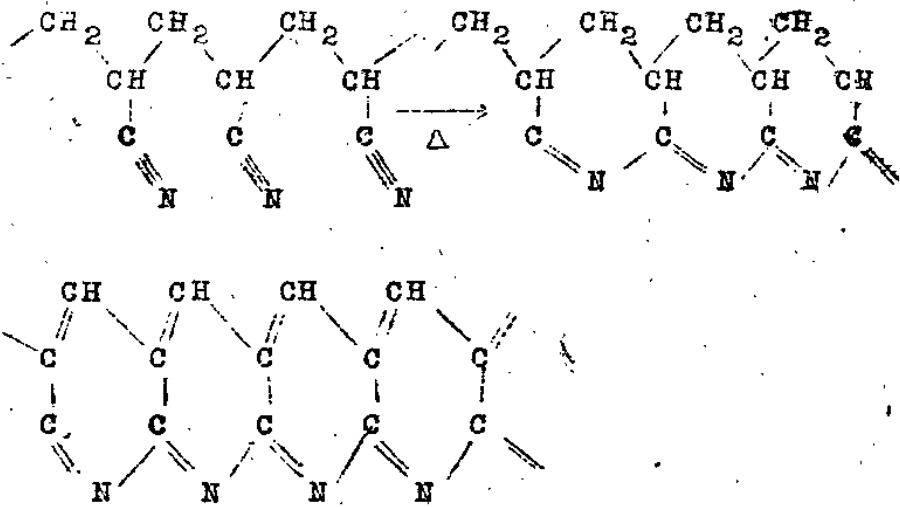
聚合物的分子量的测定，系用粘度法进行。以二甲基甲酰胺为溶剂，在 25°C 测定粘度，按下式计算分子量

$$[\eta] = 0.43 \times 10^{-4} M^{0.75}$$

对不同方法所取得的聚合物，进行了红外光谱分析。发现它们在结构上可能有些不同。

三、样品的成型

在讨论新高分子半导体材料的物理研究以前，必须先考虑材料的加工成型问题。一般具有共轭双键体系的高分子柔韧性甚小，因而既不熔融，也不溶解。对普通塑料行之有效的成型方法(如热滚压，从熔融液中抽丝抽膜等)都不能应用。聚丙烯腈的热处理产物正好是深棕色或黑色的不溶不熔粉末。按照一般公认的看法〔5〕，聚丙烯腈在空气中热处理后，可以脱氢环化而具有共轭双键体系，即热处理中可能产生下列反应：



共轭双键系统中 π 带电子可以沿着共轭键自由运动而成为载流子，加之每个氮原子上有两个未参加化学键的电子，因而可以期待这种热处理产物是半导体。但是物理测试工作的第一步——样品的制备——就遇到了巨大困难。不熔不溶高聚物的加工成型是颇为复杂的问题而且至今尚未解决。我们制备样品主要用下面几种方法，它们都不是最完善的办法。

(1) 压制成型，将粉末在钢模中压制成圆形或长方形的样品。所用的压力从五千大气压到两万七千大气压不等。绝大部分粉末在这个压力范围内可以成型，但是有一些热处理产物在极大压力下也不成型，其中又有一些热压可以成型，另一部分热压也不奏效。压制成型的规律性（压力，保压时间，热压温度等）尚未探明。此外，不同的压制条件对样品的物理性质应有影响，这方面也尚未得出系统的结论。可以指出的一个效应是，样品受压后颜色都要变深，棕色的样品可以压成黑色。

(2) 溶液制膜。聚丙烯腈未热处理前溶于某些有机溶剂（如二甲基

甲酰胺)中，因此可以刷制蒸发成膜，成膜后再热处理脱氢环化。这种成型方法也遇到一系列的困难，首先，热处理过程中薄膜极易碎裂，很难获得完整之成品，即使制得薄膜，也是颇为脆弱的。其次，蒸发过程中表面上结成聚丙烯腈薄膜层，使继续蒸发之速度放慢，如果有机溶剂未完全挥发，常会在测量中造成各种假象，因为二甲基甲酰胺本身可以导电。

除了刷制薄膜以外，还可以抽丝。但在热处理中遇到与薄膜类似的困难加之丝状样品不易进行测试，故基本上未使用抽丝成型。

以下介绍的测量结果，大部分是用压制的样品得到的。

四、热处理的影响

聚丙烯腈热处理过程中的裂解问题已经有许多人研究过^(6,7)。

我们的研究则着重于电导性能的变化，同时进行了红外光谱结构分析。

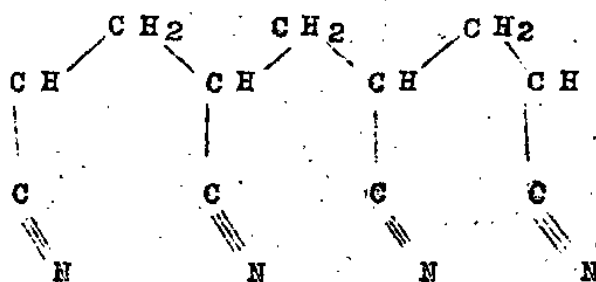
我们对在各种温度下经不同时间热处理的聚丙烯腈样品进行了测定。

热处理过程中样品颜色的变化符合于环化和形成共轭双键体系的概念。通常四、五个共轭双键的颜色是黄色，八—九个是红色，二十个以上则为深棕色或黑色⁽¹⁾。平均分子量为二十三万的聚丙烯腈在80°C热处理五十小时，颜色也不发生变化，仍是白色粉末。在140°C——160°C进行热处理时，可以观察到缓慢的颜色变化，在180°C以上热处理时，颜色的变化就比较显著和迅速。白色粉末逐渐变为浅黄、深黄、棕棕色、深棕色而成为黑色。同时，溶解度也逐渐减少，以至不溶。

红外光谱分析也表明随着热处理时间的延长和颜色的加深，聚丙烯腈的分子结构起了变化。未经热处理的聚丙烯腈的红外光谱的主要吸收带如下：

波数 CM^{-1}	所表征的振动	强度
2940	CH ₂ 中CH价振动	中
2922	" "	中
2872	CH的价振动	中弱
2246	C≡N的价振动	强
1632	在聚合时生成的C=N价振动	中弱
1460	CH ₂ 中的CH形变振动	强
1362	" "	中
1254	CH的形变振动	中
1110	CH ₂ 的形变振动 (?)	中(弱)
1050	CH ₃ 原子团的振动 (?)	中
1055	C—N或C—H	中弱(弱)

这些吸收带和聚丙烯腈的结构



是相应的。並不是任何溫度下的热处理都可以使聚丙烯腈的结构发生变化。必須在一定溫度以上，热处理才生效。我們所记录的聚丙烯腈經 140°C ， 160°C ， 180°C ， 200°C 加热8小

时以及在80°C加热1, 3, 6, 10, 15, 20, 50小时后的吸收光谱就充分说明了这一点。

从光谱看出, 热处理温度为140°C, 160°C时, 结构基本上无变化, 只有当温度超过180°C时, 聚丙烯腈的结构才发生较显著的变化。在80°C处理50小时后, 结构也不起变化。其C≡N带相对强度随加热时间变化的曲线也几乎为一平线(见图一)。

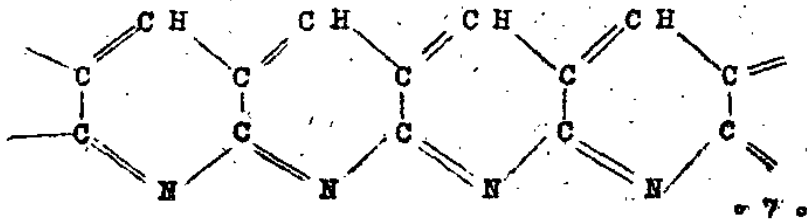
为了更系统的研究热处理对聚丙烯腈结构的影响, 曾记录了190°C下热处理1, 3, 6, 15, 20, 50小时的红外光谱。由光谱看出, 热处理过程中吸收光谱的变化是显著的。首先是 1612CM^{-1} 和 1715CM^{-1} 处各新生了一个光带, 1612CM^{-1} 带的相对强度随热处理时间的延长而增加。

其次, C≡N的减弱。加热时间愈长, 减弱愈多, 处理五十小时后C≡N键的吸收带几乎完全消失。图二为表示C≡N的吸收带随加热时间的增加而减少的曲线。

第三、 1080CM^{-1} 带的相对强度随加热时间增长而减弱。

由于时间仓促, 并且缺乏资料和经验, 彻底弄清这些结构变化是相当困难的。这里仅提供一些初步看法。

新生带 1612CM^{-1} 所表示的可能是共轭的C=C键的振动。在热处理过程中这种键的数目在增加着, 而C≡N带减弱。这就指明, 随着热处理时间的增加, 聚丙烯腈原来的结构逐渐破坏。共轭体系形成的可能性愈来愈大。但脱氢环化的反应并没有很快进行。聚丙烯腈环化, 脱氢后的结构应为:



环化脱氢时除了C—H减少，C=C增加外，应当观察到C—C，C=C等键的振动光谱。但是在我們所记录的吸收光谱中，并未观察到这些带。这样，就不能不引起对前面提到的一般公认的脱氢环化反应的怀疑。

电阻率的测量 也表明，热处理使聚丙烯的电阻增加。至少，单纯在空气中进行摄氏二百度上下的热处理，而不与其他处理方法结合，不能使聚丙烯获得良好的半导体性能。

全部聚丙烯热处理产物的电阻率随温度的变化都是指数式的：

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{E}{kT}}$$

激活能 ΔE 约在 1.0 eV — 2.0 eV 之间。就电阻率的数值看，它们介于半导体和绝缘体之间。室温电阻率约为 10^{10} — $10^{11} \Omega \text{ cm}$ ，在 200°C 以上时，它们的电阻率才降低到 10^7 — $10^8 \Omega \text{ cm}$ 。部分样品在高温下被光照时，电阻率降低。这种电阻率变化不同于普通半导体中的光电导，它随温度升高而愈趋显著。由于激活能的数值很大，如果光照时间较长，热效应也是相当大的。因此，从这种电阻变化还不能作出它们具有光电导的肯定结论。

在 180°C 以上进行热处理时，随着处理时间之增长和颜色之加深，电阻率也逐渐增加。第三图中给出分子量为十三万和二十三万的样品，在不同温度处理若干小时后，在 182°C 测出之电阻率。由图看出， 80°C 之热处理对电阻率几无影响，样品之颜色也不发生变化，处理50小时后仍为白色。在 180°C 和 190°C 200处理的样品，电阻率都随处理时间而具增，而样品的激活能与热处理时间的长短几乎无关，（参看第四图）。

此外，曾经作过下述试验。粉末状样品在恒温加热过程中测量电阻率。测量中发现，初加热时，电阻率有所降低，随后就不断上升。

但是这种实验中很难避免导电气体的影响(如水、 H_2 等)。所以电阻率最初有些下降的事实仍不清楚。加热较久,电阻率上升,则是比较肯定的。这些实验结果和前面提及的热处理中脱氢环化的概念是有抵触的。如果热处理的结果仅是形成了不同长度的共轭双键体系,而电导主要是由共轭体系中的 π 电子造成,则热处理后电阻应有所降低,激活能也应随共轭体系增长而减少。实验结果,适得其反。其原因可能是极为复杂的。初步估计电阻率增加的原因可能有:

(1) 热处理过程中有裂解断键发生。由于现在尚不会测定不溶不熔物质的分子量,还不能对热裂解作出直接证明,只能从 H_2 、 CH_4 等气体的析出,作间接推断〔6〕。至少,环化脱氢反应远不是按理想方式进行的。有机微量分析也提供了一些关于热解的线索:氮的含量系统地减少。下面是一项元素分析的初步数据。(样品的分子量都是十三万)。

样品号	热处理温度	热处理时间	C	H	N
№1	低温烘乾	——	66.82%	5.41%	22.80%
№2	140°C	8小时	66.02%	5.40%	22.55%
№3	160°C	8小时	67.43%	5.26%	22.11%
№4	180°C	8小时	67.67%	5.26%	18.44%
№5	200°C	8小时	67.74%	5.16%	17.66%
№6	220°C	8小时	67.15%	5.36%	14.43%

虽然元素氮的分析通常不很准确,但热处理中失氮的趋势还是很明显的,而脱氢则不明显。看来,用这种方法获得的碳氢共轭双键键是不长的。

(2) 热处理后分子键硬化,颗粒之间的接触变坏,同样条件下压力成型,可能得到不一样的颗粒间接触电阻。

总之，热处理问题必须深入研究。我们已开始对真空和纯氮气中的热处理作系统研究。具体的数据尚有待整理和总结。

五、辐照的影响

托普切夫、卡尔金等^[3]曾指出，辐照后再热处理可以更有效地制备具有半导体性能的材料。我们在这方面进行了一系列研究工作，测量了各种分子量为二万，二十三万，三十万，五十八万，所用辐照剂量从 10^6 伦琴到 10^8 的样品。

随着辐照剂量的增加，样品的颜色有规律地变化。从 10^6 到 10^7 伦琴样品是白色粉末，看不出任何变化。 5×10^7 伦琴辐照后呈浅黄色，以后颜色逐渐加深，经 1×10^8 伦琴辐照过的样品已经是深土黄色。这说明样品的分子结构在辐照作用下起了变化。

为了判断聚丙烯腈辐照后有无交联发生曾观察了溶解度的变化，测定了溶胶凝胶比。实验方法系以0.1克样品，加二甲基甲酰胺100CC在40°C保持24小时，然后过滤，将未溶部分在真空中干燥12小时，再称重量。所得结果列于下表中：

未辐照前的分子量	辐照剂量(伦琴)	未溶解部分%
230,000	未辐照	6.9
"	10^6	4.7
"	$5 \cdot 10^6$	5.4
"	10^7	6.5
"	$5 \cdot 10^7$	75.0
300,000	$5 \cdot 10^7$	92.5
"	10^8	93.7
20,000	$5 \cdot 10^7$	33.8

六、盐处理的影响

許多高聚物可以在溶液中溶解，我們研究的聚丙烯腈也具有这种特性。在溶脹过程中金属离子有可能进入大分子结构，从而改变它們的各种性能。卡尔金等在文章〔3〕中提到，用盐处理（ C_nCl_2 等）可以使聚丙烯腈电阻率大大减低，並认为金属离子可能起电子施主作用。我們对聚丙烯腈材料进行了类似的研究，对盐处理后高聚物的各种性质进行分析和比較是一个非常复杂的任务，因为在外界条件改变时材料的机械性能和结构的改变，内部分子热运动与金属离子的活动都錯綜复杂地連繫在一起，常常掩盖了一些材料中本質的現象和引起一些假象。因为同一原因，材料的性能和处理过程与之相連的細节有很密切的关系，下文中我們將对这些問題进行一定分析。

我們將聚丙烯腈（氧化还原法聚合）在一系列盐类飽和溶液溶脹二小时，过滤冲洗烘乾后，經過 $200^\circ / 6$ 小时热处理，然后进行各种测量。（冲洗一直进行到没有自由氯离子出現为止）。經压制成型后研究了材料的电阻隨温度变化的关系，測定結果如第五图。

以上曲綫基本上是半导体式的，但比純聚丙烯腈的曲綫复杂。看来盐处理对电阻率数值改变不大，激活能似較一般值为低，（約在 0.5 eV 上下）卡尔金等，提到的 C_nCl_2 处理使电阻大为降低。我們也曾重复过几次，但发现当处理方法略異时，电阻率就很高。在对样品电阻率实验結果分析中必須特別注意金属离子参加电导問題。

因为电阻率高达 10^{10} 以上，少量离子的活动已能根本改变測量結果，所以严格区分离子导电和电子导电机构是很困难的。不仅如此，由于半导体中的电导机构，电阻率温度升高指数下降， $\rho = \rho_0 e^{\frac{E}{kT}}$

而高聚物材料的粘滯性与温度的一般关系为：

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{U}{kT}}$$

由此，应用电场作用力与斯托克斯粘滞阻力平衡条件不难得到离子电阻率与温度关系也是指数型的：

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{U}{kT}}$$

所以仅根据指数型的温度电阻关系完全不足以证明材料是电子半导体。此外，当样品干燥不够时，离子活动亦大大加剧，电阻可降低很多数量级，而且还在少数样品中，观察到光电效应。在成型过程中经常使用溶剂二甲基甲酰胺，它本身就具有导电性，这就更增加了判断的困难，我们在研究中充分考虑到这些因素，从而采取了一系列的措施消除这些影响。首先充分的冲洗基本上去除了样品中的自由金属离子。我们还做了系统的实验研究，随着样品干燥过程电阻率的变化，确实证明含有DMF的样品的电导机构至少部分是离子型的，并且电阻率随溶剂的蒸发很快升高。在潮湿的样品中可以用简单电子学设备在示波器上观察到典型的离子电导造成的电流和电压的相关变化过程，（即相当于电池极化效应），许多潮湿样品中较高的电导率，光电导电池效应在干燥后都基本消失了。

由于测定电阻率很高的样品的霍尔效应有很大的困难，我们研究过尚未干燥的样品的霍尔效应，这样测出的霍尔系数的数值是无效的，但其符号还有参考价值。从结果看来电导机构是复杂的，霍尔系数时正时负，规律还没有掌握。

这里还想特别强调一下有机溶剂二甲基甲酰胺所能引起的假象。二甲基甲酰胺是相当好的导体，具有离子型电导，甚至在一些特殊的接触条件下，可以有一些整流效应。它虽然容易挥发，但完全烘乾样品是很困难的；常常有少量溶剂剩下，而成为各种假象的来源。在霍尔效应的测量中也是如此，烤得不乾的样品本身可能是一个化学电池，它会在测量过程中充电。测得的结果可能不是霍尔电动势，而是化学

电动势。

我們所掌握的材料还不是以清楚地闡明金属离子进入大分子结构的过程和情况，所以整个說来盐处理对材料性能的影响的机理还是不清楚的。根据一般規律，金属离子有很大可能和环化后的聚丙烯腈中氮原子中未成键电子形成絡合键，这样对共轭双键体系中共有化电子說来絡合金属离子就可看 为电子的受主，目前还没有直接証明这种想法的实验。

七. 結 論

綜合以上所述，可以肯定我們的材料具有半导体性能。虽然目前这些只經過热处理和辐照的样品，电阻太高，尚不能立即应用，但我們的工作結果表明，改变它們的性能的可能性是很大的，还应当进行全面和深入的研究工作。現在这方面的工作还在繼續中。

高分子半导体仅是各种新型半导体材料的一种，而我們所研究的还只是高分子半导体中的一种——聚丙烯腈。对其它类型的高分子半导体我們才作了一些初步探索。可能合成的具有共轭双键体系的高分子化合物的种类几乎是无限的而且不具备共轭双键的高分子也可能有半导体性能。仅就我們所知和国际文献中所見，就可以指出許多类型可能具有半导体性能的高分子化合物：多环芳香族的聚合物，主要是联苯和並苯；聚乙炔，聚苯乙炔及其同类高聚物；聚胺基苯醌类化合物；联苯二胺，对苯二胺与硫氮，双噻，双噻等之縮合物；聚腈；許多螯合型高分子，以及无机高分子化合物，如聚磷氮化合物等。

高分子半导体材料的特点可能是：工业規模进行生产时的成本較低，工艺过程比之鍍和硅的提純，生长单晶可能要簡單些，从聚合和加工后处理控制最終产物性能的可能性比无机半导体材料更广；可以大量生产，产量和品种基本上不受原料来源的限制。因此，一旦掌握了高分子半导体的基本規律，我們就可能大量合成各种具有稳定性能的半导体，这将

是有巨大国民经济意义的一件大事。新的高分子半导体很可能并不会完全代替锗、硅等半导体材料，而是和旧有材料并存，而有其独特的应用领域。

在估计目前高分子半导体的研究状况时，应当指出：现在的中心问题还不是抓住了某一个具体的，可以立即有很大应用价值的半导体或是作成了某种器件，而是开始了一个比较大的科学方向，而这个方向是大有希望的。从高分子看，由于分子结构的特点，它们可以兼有普通材料不能同时具有的许多特性，例如，强度和韧性。这是大家熟知的事实。但是，以前基本上只利用了高分子材料的力学和介电性能从未利用其半导体性能。同时，具有共轭双键体系的新材料还可能是铁电体，磁性材料，耐热和耐辐照材料和特殊的化学催化剂。因此，综合利用其各种性能制造兼有几种功能的元件和部件的前途是颇为广阔的。从半导体看，以前只研究了无机晶态和非晶态（玻璃）物质对有机小分子虽有研究，但并未导致实际应用〔8〕。高分子半导体的出现开辟了合成具有稳定性能的半导体材料的前途。就结构看，高分子半导体介于晶体半导体和非晶态（玻璃）半导体之间，这就决定了它性能和应用上的特殊性。高分子半导体的研究必然不应受旧概念的限制，而应提供新的理论概念。

总之，高分子半导体是大有可为的尖端领域。在这个国际上也才开始探索的新领域里，最利于我们迅速地赶上和超过国际水平，创立我们自己的新方向。

当然，从具有半导体性能的高分子到有实际用途的半导体器件，还是一个复杂的过程，应解决许多工艺问题，需要大量的物理和化学研究工作，需要利用各种现代化的研究工具。我们在这方面作了一些尝试，试制了几种器件，但它们的性能还不够稳定，这只是一个开始

还缺乏成熟的足以介绍的成果。我们坚信在党的总路线的照耀下，一定能大大加速这个从材料到器件的过程，决不需要象从锗半导体到锗三极管的漫长岁月，而我国的高分子半导体事业能在不久的将来与世界先进国家並駕齐驅。

附 图 目 录

- 一、 80° 。热处理时 C—N 吸收带相对强度随时间的变化。
- 二、 190° 。热处理时 C—N 吸收带相对强度随时间的变化。
- 三、电阻率与热处理时间的关系。
- 四、热处理对电阻率的影响。
- 五、盐溶液处理对电阻率的影响。

附註：原报告中的 2 / 張紅外吸收光譜因印刷困难从略。其它曲綫因刻印困难，只作示意之用。