

УДК 678.01:53

ИЗУЧЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ВЫСОКИХ ЧАСТОТАХ

Л. И. Богуславский, Л. С. Стильбанс

При исследовании проводимости пленок полимерного комплекса тетрацианэтилена (ТЦЭ) на различных металлах было обнаружено, что емкость и сопротивление этих пленок зависят от частоты [1, 2]. Однако полученные результаты ограничивались весьма небольшим диапазоном частот от 0 до 0,2 *мгц*. В настоящей работе исследование проводимости пленок было расширено на диапазон частот от 0,5 до 200 *мгц*.

Исследовали образцы, представляющие собой полимерный комплекс ТЦЭ с серебром, а также пленки безметаллического полимера. Последние были получены при двух крайних температурах: при температуре 300°, которая является минимальной для образования безметаллической пленки на слюде, стекле или кварце и при 500°, когда пленка еще не подвергается полной деструкции и, возможно, является более упорядоченной, чем первая. В качестве подложки для пленки использованы слюдяные пластинки толщиной 3 *мм*, вырезанные таким образом, чтобы точно соответствовать клеммам Q-метра КВ-1 и УК-1.

Методика получения полимерных пленок вкратце состоит в следующем. Для получения пленок с комплексно связанным серебром на слюдяные пластинки напылялся слой серебра толщиной $\sim 10^{-5}$ *см*. Затем пластинки обрабатывали парами ТЦЭ в предварительно откачанных от воздуха ампулах при 300 и 500° в течение 10 час. При этом ТЦЭ реагировал с напыленным серебряным слоем с образованием полимера, содержащего комплексно связанное серебро. Для получения пленок политетрацианэтилена подложки без напыленного металла обрабатывали в парах ТЦЭ. При этом ТЦЭ полимеризовался на поверхности слюды с образованием безметаллического полимера.

Для проведения измерений на пластинки, покрытые полимером, наносили контакты напылением серебра или нанесением слоя серебряной пасты таким образом, чтобы для измерения оставалась полоска шириной 1—3 *мм* и длиной 15 *мм*.

Толщину пленок определяли взвешиванием пластинок до и после образования пленки. Изменения в весе составляли $2-3 \cdot 10^{-4}$ *г* и определялись с точностью до 10^{-5} *г*. Толщина безметаллической пленки составляла $5 \cdot 10^{-6}$ *см*, а пленки полимерного комплекса с серебром $6,4 \cdot 10^{-5}$ *см*.

Для исследования зависимости сопротивления образцов от температуры применяли лучевой нагрев при помощи осветителя. Измерения сопротивления и энергии активации проводимости на постоянном токе производили в вакууме при 20—300°. Энергию активации проводимости определяли с точностью до 10%. Исследования образцов в вакууме во всем диапазоне частот оказалось невозможным из-за искажений, вносимых ячейкой. Сравнение значений сопротивлений, измеренных в вакууме, с результатами, полученными на воздухе, показало, что наличие воздуха сказывается лишь при измерениях на постоянном токе и в области звуковых частот не выше 50 *кГц*.

При измерении образцов активную составляющую полного сопротивления вычисляли по формуле [3]

$$R = Q_1 Q_2 / (\omega G (Q_1 - Q_2)),$$

где Q_1 — добротность образца из слюды, на котором нет пленки, Q_2 — добротность образца с пленкой полимерного комплекса, ω — круговая частота, G — начальная емкость, определяемая по отсчету конденсатора Q-метра.

Для того чтобы выяснить, не являются ли полученные эффекты следствием распределенной емкости образца, ширина зазора между электродами в одном из образцов пленки, полученной на стекле, была изменена от 2,3 до 7,2 мм. При этом сопротивление, измеренное при частоте 200 мГц, увеличилось от $3,14 \cdot 10^5$ до $9,7 \cdot 10^5$ ом. Таким образом, измеряемые величины действительно определяются сопротивлением пленки.

На рис. 1 представлена зависимость сопротивления безметаллической пленки от частоты для двух образцов, полученных при 300 и 500°. Из рисунка видно (кривая 2), что сопротивление пленки, полученной при 500°, не зависит от частоты уже при 10 мГц, в то время как сопротивление плен-

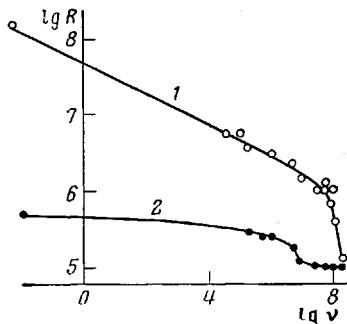


Рис. 1. Зависимость сопротивления безметаллической полимерной пленки от частоты при 20°:

1 — образец, полученный при 300°; 2 — образец, полученный при 500°

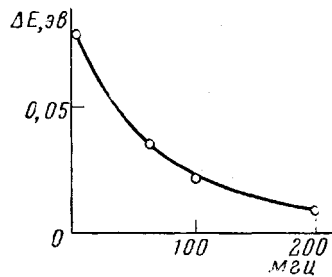


Рис. 2. Зависимость термической энергии активации проводимости безметаллической полимерной пленки от частоты (низкотемпературная часть кривой).

Образец получен при 500°

ки, полученной при 300° (кривая 1), изменяется во всем исследуемом диапазоне частот. При увеличении частоты разница в сопротивлении обоих образцов уменьшается. Так же как и в случае безметаллического полимера, сопротивление пленки, состоящей из полимерного комплекса ТЦЭ с серебром, уменьшается с увеличением частоты и не зависит от частоты уже при 10 мГц. Энергия активации проводимости для пленок безметаллического полимера, полученного при 300°, составляет 0,53 эв, а для полимера, полученного при 500°, равна 0,26 эв. Представляло интерес сравнить энергии активации проводимости одного и того же образца, измеренные при разных частотах. На рис. 2 показано, как меняется энергия активации проводимости безметаллической пленки, полученной при 500°, в интервале температур от 20 до -70° в зависимости от частоты. Для пленки полимерного комплекса ТЦЭ с серебром были сопоставлены термические энергии активации проводимости, измеренные на постоянном токе и в области плато (при частоте 35 мГц). При этом энергии активации проводимости, измеренная в интервале температур от 20 до 120°, снижается от 0,20 до 0,07 эв.

Нами было также проведено измерение термо-эдс для безметаллической пленки, полученной при 500°. Судя по знаку термо-эдс, пленка обладает *n*-типом проводимости. Термо-эдс такой пленки почти не зависит от температуры в области от 20 до 300° и по величине составляет 60—70 мкв/град. При попытке измерить эффект Холла, предпринятой Шелых, оказалось, что холловская подвижность менее $0,005$ в·см²/сек.

Приведенные результаты могут быть, вообще говоря, рассмотрены при помощи трех вариантов модели, между которыми нет четкой грани. Это, во-первых, точечные примесные центры в некотором континууме, что соответствует модели, использованной при рассмотрении примесной проводимости в германии и кремнии [5, 6]. В такой модели частотные характеристики активной и реактивной составляющей непосредственно связаны с частотами перескоков носителей между примесными центрами, причем

из рассмотрения частотных зависимостей можно получить наиболее вероятное расстояние между примесными центрами [6]. При наложении переменного поля такой частоты, когда носитель еще успевает совершать релаксационные колебания вслед за полем, этот процесс проявляется в виде реактивной составляющей тока. Когда колебания носителя не успевают за полем, появляется активная составляющая тока с нулевой энергией активации.

Представим теперь, что примесь нельзя рассматривать как точечную, а расстояние между примесями намного меньше их размеров. В этом случае совершается естественный переход к гетерогенной модели, рассмотренной для случая органических полупроводников в ряде работ, например [1]. В соответствии с конкретной структурой предполагается, что релаксационные колебания носителей происходят в пределах областей непрерывного сопряжения, а из частотных зависимостей и вольтамперных характеристик можно получить среднее расстояние между такими областями и размеры самих областей [1].

Наконец, третий вариант модели предполагает, что расстояние между «примесями» соизмеримо с размерами самих «примесей». Это соответствует областям непрерывного сопряжения, разделенным толстыми барьерами. В этом случае закорачивание прослоек будет происходить на весьма высоких частотах и при этом надо учитывать, что, начиная с некоторой частоты, электроны за время полупериода не смогут пройти расстояние длины области непрерывного сопряжения.

Следовало бы особо отметить, что наблюдаемая гетерогенность структуры не является лишь тривиальным свидетельством несовершенства материала, как это может показаться на первый взгляд. Когда размеры молекул, составляющих даже упорядоченную систему, приближаются к субфазным, возрастает роль контактных явлений, связанных с «поверхностью» области непрерывного сопряжения, что может проявиться в сильной зависимости электрических свойств от адсорбции газов, а также в частотных характеристиках.

В частности, тот факт, что кислород сказывается на электропроводности лишь в диапазоне звуковых частот, указывает на то, что образующиеся на границе раздела барьеры за счет адсорбции кислорода являются весьма тонкими и при повышении частоты уже не оказывают влияния на протекание тока.

В случае первого варианта модели истинная подвижность получалась бы при использовании проводимости, измеренной на постоянном токе. В последнем случае для получения «истинной» подвижности, которая соответствовала бы движению носителя в области непрерывного сопряжения, требовалось бы использовать данные по проводимости, измеренные на переменном токе в области плато. Практически полимер представляет собой, по-видимому, набор разной длины макромолекул, как это следует из спектров поглощения пленок. При этом более короткие макромолекулы являются акцепторами электронов по отношению к более длинным, как это следует из данных по изучению изменения работы выхода электрона из этих материалов при их прогреве*. Таким образом, налицо материал, сплошь состоящий из примесей как донорного, так и акцепторного характера. Увеличение температуры увеличивает частоту перескока носителей, которые переносят ток в такой системе, сплошь состоящей из «примесей». Своеобразие таких «примесей» состоит в том, что сами они обладают большим числом носителей, свободных лишь внутри макромолекулы, которые, однако, могут быть обнаружены при измерении на переменном токе.

Результаты, изложенные в настоящей работе, приводят к выводу, что измерения, проводимые на постоянном токе, не могут дать единой картины механизма проводимости, который, по-видимому, складывается из двух

* Статья по этому вопросу будет опубликована позднее.

механизмов: переноса носителей с одной области непрерывного сопряжения на другую и проводимости внутри самих областей, характеризующихся для данных материалов энергией активации, близкой к нулю.

Выводы

Сопротивление и энергия активации проводимости пленок полимерного комплекса ТЦЭ уменьшаются с увеличением частоты.

Анализ кривых зависимости сопротивления от частоты, которые имеют участок, не зависящий от частоты, а также сравнение энергий активации проводимости, полученных на постоянном токе и на высокой частоте, приводит к выводу о том, что необходимо учитывать барьеры между макромолекулами при рассмотрении процессов проводимости в полимерных органических материалах.

Институт электрохимии
АН СССР

Поступила в редакцию
4 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Богуславский, Л. С. Стильбанс, Докл. АН СССР, **147**, 1114, 1962.
2. Л. И. Богуславский, А. И. Шерле, А. А. Берлин, Ж. физ. химии, **38**, 1126, 1964.
3. К. С. Пудулях, Электронные резонансные измерительные приборы, Изд. Харьков. ун-та, 1961.
4. C. M. Huggins, A. H. Sharbaugh, J. Chem. Phys., **38**, 393, 1963.
5. M. Pollak, T. H. Geballe, Phys. Rev., **122**, 1742, 1961.
6. S. Tanaka, H. V. Fan, Phys. Rev., **132**, 1516, 1963.

CONDUCTIVITY OF POLYMER FILMS AT HIGH FREQUENCIES

L. I. Boguslavskii, L. S. Stilbans

Summary

The resistance and activation energy of conductance of films of the polymeric complex tetracyanoethylene (TCE) diminish with increasing frequency. Analysis of the curves depicting the dependence of the conductance on the frequency and a comparison of the activation energies of conductance as determined with the use of direct current and at high frequencies have led to the conclusion that in treating conductance processes in polymeric organic materials account must be made of the barriers between the macromolecules.