

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

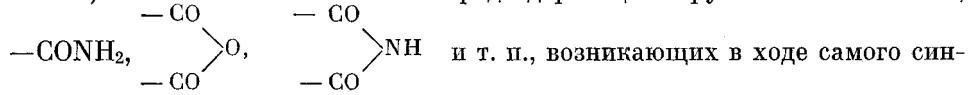
1964

УДК 678.01:53+678.86.56

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

Е. Л. Франкевич, Л. И. Бушева, Е. И. Балабанов,
Л. Г. Черкашина

В работе [1] было высказано предположение, что сравнительно низкая электропроводность полимерного фталоцианина меди ($10^{-5} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 300° К) связана с наличием кислородсодержащих групп типа $-\text{COOH}$,



теза и химически связанных с полимерными молекулами.

В связи с этим возникла задача синтезировать полимеры фталоцианина меди, не содержащие кислорода в боковых группах. Одним из направлений синтеза, приводящих к созданию таких полимеров, является реакция поликоординации ароматических нитрилов. Настоящая статья содержит результаты исследования полупроводниковых свойств полимеров, синтез которых основан на этой реакции и описан в работе [2].

С целью выяснения механизма электропроводности полимера были сняты температурные зависимости электропроводности образцов и дифференциальной термо-э.д.с.

Измерения электропроводности (σ) и термо-э.д.с. (α) производили на таблетках, изготовленных прессованием порошка, получаемого в результате синтеза, под давлением $10^4 \text{ кг}/\text{см}^2$. Все измерения производили на образцах, прошедших обработку в вакууме 10^{-5} мм при 300° в течение 2–3 дней. Подобная обработка приводит к удалению из образцов всех адсорбированных молекул и летучих примесей и позволяет получать воспроизводимые результаты. Измерения σ производили в ампулах, показанных на рис. 1, а. Для создания контактов с образцом, на его плоские поверхности наносили слой либо аквадага, либо жидкого сплава InGa*. Термо-э.д.с. исследовали в устройстве, показанном на рис. 1, б. Образец зажимали между двумя графитовыми стержнями, вдоль оси которых просверлены отверстия для термопар. Графитовые стержни нагревали отдельными печками; температуру поверхностей образца контролировали термопарами. Измерения σ и α могли производить как в вакууме, так и в атмосфере различных газов.

Образцы, измерявшиеся в атмосфере кислорода, предварительно выдерживали в течение суток в той же атмосфере (при 25°). Во время этой подготовки различные образцы нагревали 2 часа до различных температур: образец 1 — до 150° , 2 — до 60° , 3 — до 100° . Энергию активации электропроводности вычисляли по формуле $E = K\Delta(\ln\sigma) / \Delta(1/T)$.

Измерения, результаты которых приведены в таблице, а также на рис. 2 (для образца 3), показывают, что кислород во всех случаях снижает электропроводность, причем энергия активации остается практически*

* В ряде контрольных опытов измерения σ производили методом четырех зондов.

неизменной. Обработка образцов в вакууме при 300° после пребывания их в кислороде приводит к повышению электропроводности, которая становится близкой к исходной или даже превосходит ее (образец 2).

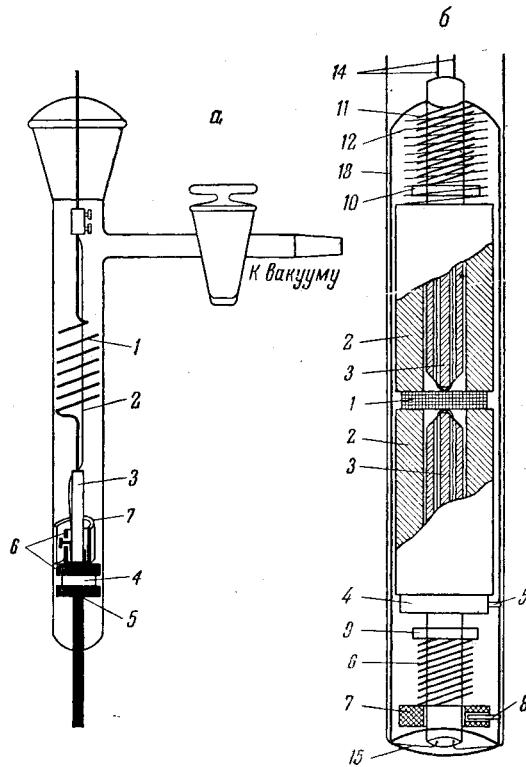


Рис. 1. Стеклянные ампулы для исследования образцов: *a* — для измерения электропроводности;

1 — стальная пружина, 2 — тонкая медная проволока, 3 — фарфоровая соломка, 4 — образец, 5 — нижний электрод, 6 — верхний электрод, 7 — медная лента;

b — для измерения дифференциальной термо-Э.Д.С.:

1 — образец; 2 — графитовые стержни, обогреваемые наружными печками; 3 — графитовые стержни с капалами для термопар

На тех же образцах полимера фталоцианина меди была снята температурная зависимость дифференциальной термо-Э.Д.С. Результаты для образца 2 показаны на рис. 3. Следует отметить, что во всех случаях знак α оставался отрицательным, что указывает на отрицательный знак носителей тока, дающих больший вклад в термо-Э.Д.С.; сама величина термо-Э.Д.С.

Данные о зависимости электропроводности от температуры

Результаты измерений. Условия измерений	Образец 1		Образец 2		Образец 3	
	$\sigma_{22^{\circ}C}$, $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	E , эв	$\sigma_{22^{\circ}C}$, $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	E , эв	$\sigma_{22^{\circ}C}$, $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	E , эв
А. В вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,1	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,1
Б. В атмосфере O_2 при давлении 100 мм рт. ст.	$4 \cdot 10^{-3}$	0,1	10^{-2}	0,1	$8 \cdot 10^{-3}$	0,1
В. В вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм . После выдержки в O_2	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,1	$2,3 \cdot 10^{-2}$	0,1	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,1
Г. В вакууме, после повторной выдержки в O_2	$1,05 \cdot 10^{-2}$	0,1	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,1	10^{-2}	0,1

всегда мала и не превышает 150 мкв/град. Сопоставление результатов измерения $\sigma(T)$ и $\alpha(T)$ позволяет сделать некоторые выводы о природе проводимости исследованных веществ. Снижение σ при выдержке образцов в атмосфере кислорода логично объяснить захватом молекулами O_2 электронов проводимости в силу большого положительного сродства к электрону у кислорода [3]. Снижение концентрации отрицательных носителей тока n_- вызывает снижение σ . В таком случае, если электропроводность осуществляется носителями только одного знака (электронами), величина α должна была бы возрасти, поскольку, согласно теории термо-Э.Д.С. [4], $\alpha \sim \ln 1/n_-$. Тот факт, что мы наблюдаем противоположный результат, указывает на присутствие положительных носителей тока. Снижение α связано с из-

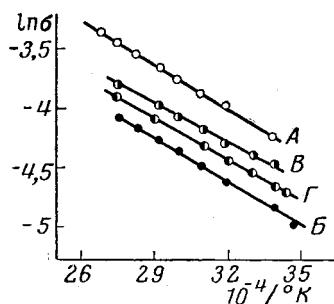


Рис. 2

Рис. 2. Кривые зависимости электропроводности от температуры (образец 3, см. таблицу)

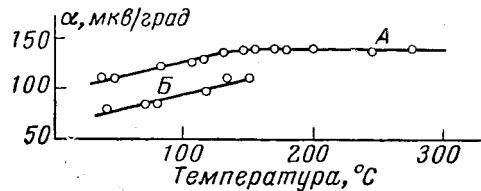


Рис. 3

Рис. 3. Кривые зависимости дифференциальной термо-Э.Д.С. от температуры:
A — в вакууме, $P = 5 \cdot 10^{-6}$ мм; B — в атмосфере O_2 при давлении 100 мм рт. ст.

менением σ_- в формуле, описывающей термо-Э.Д.С. в таком случае:

$$\alpha = \frac{\alpha_- \sigma_- + \alpha_+ \sigma_+}{\sigma_- + \sigma_+},$$

где σ_- и σ_+ — электропроводности, обусловленные отрицательными и положительными носителями тока; α_- и α_+ — соответствующие термо-Э.Д.С.

Малая величина α и слабый рост ее с температурой указывают на то, что процесс образования носителей тока не является активированным, так как в противном случае мы должны были бы наблюдать падение коэффициента α с температурой по закону $1/T$ [4]. Кроме того, сама малая величина α указывает на близость уровня Ферми и дна «зоны проводимости» в образце [5], что в свою очередь также приводит к практической независимости концентрации носителей тока в образце от температуры. Таким образом, проведенный анализ показывает, что исследованные образцы имеют положительные и отрицательные носители тока, концентрация которых практически не зависит от температуры. Поскольку σ все же зависит от температуры экспоненциально, из этого может быть сделан вывод об активационном характере движения носителей тока *.

Результаты исследования изменений электрических свойств полимера фталоцианина меди в присутствии кислорода позволяет предложить метод определения подвижности носителей тока в подобных полимерах. Действительно, захват электронов молекулами O_2 , равномерно распределенными в объеме образца и имеющими концентрацию N , приводит к изменению электропроводности σ на величину $\Delta\sigma = \kappa N \mu e$, где μ — подвижность,

* Подобный вывод для поликарилонитрилов был сделан ранее также на основании исследования температурной зависимости термо-Э.Д.С. в поликарилонитрилах [6]. Следует отметить, что он основывался лишь на несовпадении наклонов кривых зависимости α от T с теоретической формулой $\alpha \sim 1/T$, хотя эксперимент также указывал на падение α с ростом T .

$\alpha \times$ — число электронов, захватываемых одной молекулой кислорода. Величина \times имеет, по-видимому [7], значение от 1 до 2 в зависимости от того, диссоциирует молекула O_2 при адсорбции или нет. Таким образом, задача оценки подвижности сводится к измерению концентрации кислорода в образце N и $\Delta\sigma$, связанный с этой концентрацией.

В настоящей работе мы применили для определения N массспектрометрический метод. Перед измерениями образец полифталоцианина меди в течение нескольких суток насыщали кислородом в ампуле (рис. 1, a) при давлении O_2 100 мм рт. ст. при температуре 20—50°. Насыщение считалось полным тогда, когда уменьшение σ со временем прекращалось. Ампулу с образцом присоединяли к массспектрометру МХ-1302 при помощи переходного устройства (рис. 4).

Ту часть ампулы, в которой находился образец, помещали в терmostат для точной регулировки температуры образца. После регистрации σ от T из пробирки с образцом диффузионным насосом откачивали кислород, содержащийся в ампуле. Затем откачуку прекращали и измерение давления O_2 в ампуле производили масс-спектрометром. Для ускорения газовыделения образец нагревали сначала до 40°, а затем до 90°. Периодически производили откачуку

к диффузионному насосу

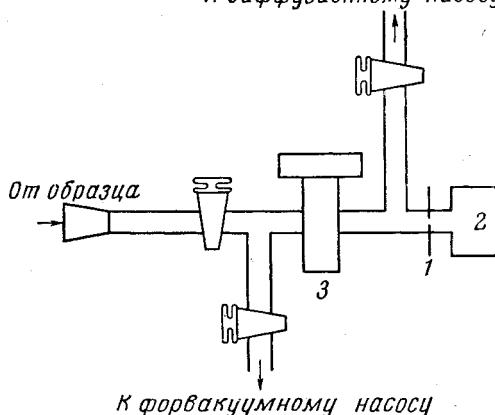


Рис. 4. Схема переходного устройства для присоединения ампулы с образцом к масс-спектрометру МХ-1302:

1 — диафрагма; 2 — ионный источник масс-спектрометра; 3 — большой вентиль

диффузионным насосом кислорода, накапливающегося в объеме ампулы. Типичная кривая изменений высоты пика $m/e = 32$ в масс-спектре показана на рис. 5.

На рис. 6 показана кривая изменения скорости выделения кислорода со временем, рассчитанная по кривой рис. 5. После того, как скорость выделения O_2 из образца стала пренебрежимо мала, проводили повторную регистрацию зависимости σ от T и

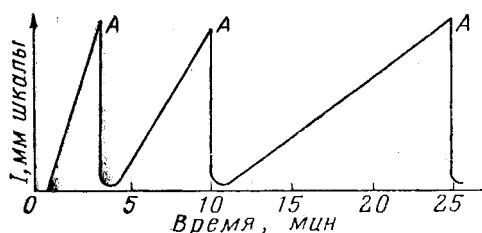


Рис. 5. Кривая изменения давления кислорода в ампуле с образцом:

A — откачка диффузионным насосом

определение $\Delta\sigma$, связанной с удалением кислорода из образца.

Для вычисления абсолютного количества кислорода, выделившегося из образца (Q), проводили специальную градуировку масс-спектрометра, причем в контрольных опытах, проведенных с ампулой без образца, было показано, что десорбцией кислорода с поверхности стекла ампулы можно пренебречь. Градуировка состояла в определении коэффициента K , связывающего давление O_2 в ампуле (P) и высоту пика (I) $m/e = 32$ в масс-спектре ($I = KP$), а также коэффициента K' , связывающего поток газа G через диафрагму с его давлением в ампуле ($G = K'P$). Общее количество выделившегося газа вычисляли по формуле

$$Q = \sum_i \frac{I_i}{K} V + \frac{K'}{K} \int Idt,$$

где V — объем ампулы с образцом и переходного устройства до диафрагмы, I_i — высота пика O_2 при i -м откачивании газа из ампулы.

Результаты масс-спектрометрических измерений для двух образцов приведены ниже. Приведенные величины σ , $\Delta\sigma$ и μ относятся к 22° ; μ рассчитано при предположении, что $\kappa = 1$.

σ_{O_2} , $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	0,052	0,023
$\Delta\sigma$, $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	0,003	0,004
Объем образца, см^3	0,116	0,118
Q , $\text{мм рт. ст.} \times \text{см}^3$	3,85	10,06
Расстояние между электродами, см	0,8	0,45
Открытая поверхность образца, см^2	1,8	0,5
N , см^{-3}	$1,2 \cdot 10^{18}$	$3 \cdot 10^{18}$
μ , $\text{см}^2/\text{в.сек}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$

Приведенные данные могут служить указанием на объемный характер распределения кислорода в образцах. Сами величины Q таковы, что не позволяют «разместить» весь кислород только на поверхности. Кроме того,

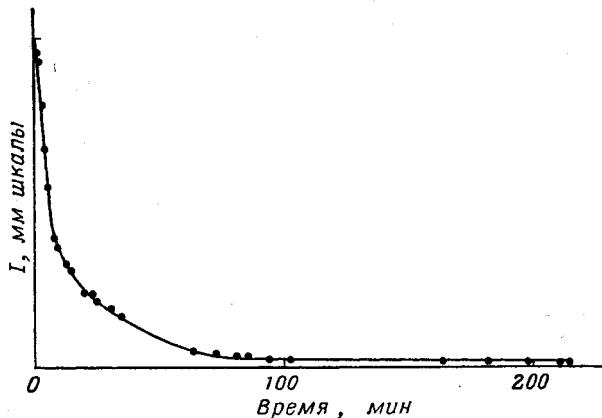


Рис. 6. Изменение скорости выделения кислорода из образца со временем

кривая зависимости скорости выделения кислорода (dp/dt) от времени при малых t хорошо описывается диффузионным уравнением $Vdp/dt = -SN\sqrt{D}/t$ (S — поверхность образца) и приводит к разумному коэффициенту диффузии кислорода $D = 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ (при 22°). Для проверки масс-спектрометрического метода определения подвижности носителей тока образец, обработанный в вакууме, помешали в ампулу для измерения σ (рис. 1, а), к которой припаивали лампу термопарного манометра ЛТ-2. Введя определенное количество кислорода в ампулу, через двое суток измеряли давление, связанное с поглощением кислорода образцом, и вызванное этим изменение электропроводности образца. Результаты приведены ниже:

$\Delta\sigma$, $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	0,005
ΔP , мм рт. ст.	0,28
N , $1/\text{см}^3$	$3 \cdot 10^{18}$
V обр., см^3	0,115
μ , $\text{см}^2/\text{в.сек}$	10^{-2}

Эти результаты хорошо согласуются с данными масс-спектрометрического метода. Точность измерения σ и давления позволяет определить только порядок величины подвижности.

Следует отметить, что удаление кислорода при масс-спектрометрических измерениях не приводит к восстановлению значения σ , которое имел образец до насыщения его кислородом, хотя из приведенного выше экспе-

римента ясно, что именно кислород вызывает все изменения σ. Полное восстановление σ может быть достигнуто при сильном и длительном нагреве образца (вплоть до 300° в течение 2—3 дней) в вакууме. При этом нагреве кислород в виде O₂ уже не выделяется. Естественно предположить, что изменение электропроводности в этом случае связано с удалением кислорода, уходящего в составе, например, H₂O, CO и CO₂.

Таким образом, сопоставление данных о выделении O₂ и изменениях σ приводит к следующей картине. Кислород, диффундируя в объем образца, частично химически связывается с полимером, частично остается просто растворенным в образце. При слабых нагревах, использующихся при масс-спектрометрических измерениях, выделяется практически весь слабо связанный кислород. «Сильно» связанный кислород выделяется в составе сравнительно тяжелых молекул, отрыв которых от полимера и диффузия связана с преодолением значительных активационных барьеров. Это в свою очередь требует значительных температур.

Полученные результаты позволяют, по-видимому, считать, что сравнительно большая величина электропроводности в подобных веществах связана с высокой концентрацией носителей тока, подвижность которых низка и экспоненциально зависит от температуры. Оценка концентрации носителей ($10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$) показывает, что требования к концентрации примесей в полимерах, подобных исследованным нами, могут быть снижены по крайней мере на 5—6 порядков по сравнению с неорганическими полупроводниками, так как, например, нелегированный германий имеет 10^{12} см^{-3} носителей тока и чистым он считается при наличии примесей, составляющих менее 0,0001 %. Величина подвижности оказалась даже более низкой, чем в мономере фталоцианина меди ($0,1 \div 0,4 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ [8]); знак основных носителей тока в мономере и полимере совпадает. Экстраполяция измеренной в настоящей работе подвижности к «бесконечной» температуре, которой соответствует отсутствие препятствий движению носителей тока в местах разрыва сопряжения, приводит к подвижности $\mu_\infty = 0,03 \exp(E/kT) = 1,4 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

Нами были предприняты попытки измерить эффект Холла в вакууме и в кислороде. При этом мы пользовались методикой с переменным электрическим и магнитными полями [9] и могли надежно «почувствовать» на наших образцах подвижность, большую $0,01 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Однако эффект Холла обнаружен нами не был. Это связано, возможно, с тем, что эффект Холла меньше чувствительности нашей установки; кроме того, он, возможно, «скомпенсирован» наличием соизмеримых концентраций дырок и электронов. Не исключена возможность, что в полимерных системах, состоящих из беспорядочно расположенных микрокристаллов, эффект Холла вообще не может быть обнаружен, как это имеет место в неорганических полупроводниках с узкой зоной [10].

Результаты нашей работы не совпадают по ряду положений с результатами, полученными на аналогичных полимерах Эштейном и Вилди [11]. Совпадают лишь значения электропроводности и величины энергии активации. Знак основных носителей тока в наших образцах отрицательный, по данным [11] — положительный; значительно расходятся результаты измерений эффекта Холла и оценки подвижности носителей тока.

Авторы выражают благодарность А. А. Берлину и В. Л. Тальрозе за интерес к работе и обсуждение результатов, а также Л. Н. Павлову за помощь в работе.

Выводы

На синтезированных полимерах фталоцианина меди, обладающих низким сопротивлением, измерены их электропроводности и термо-Э.Д.С.

Предложен новый метод определения подвижности носителей тока в полимерах, состоящий в одновременном измерении количества десорбированных акцепторных молекул и электропроводности полимера.

Определены основные характеристики полимерного фталоцианина меди: знак основных носителей тока (отрицательный), подвижность (\sim единицы $\times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$), концентрация носителей тока ($\sim 10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Балабанов, Е. Л. Франкевич, Л. Г. Черкашина, Высокомолек. соед., 5, 1684, 1963.
2. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. Л. Франкевич, Е. И. Балабанов, Ю. Г. Асеев, Высокомолек. соед., 6, 832, 1964.
3. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник, Изд. АН СССР, 1962.
4. Р. А. Смит, Полупроводники, Изд. ин. лит., 1962.
5. Полупроводники (под ред. Н. Б. Хенней), Изд. ин. лит., 1962, стр. 54.
6. Р. М. Войтенко, Э. М. Раскина, Докл. АН СССР, 136, 1137, 1961.
7. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, Изд. ин. лит., 1961.
8. G. H. Heilmeyer, G. Warfield, E. Harrison, Phys. Rev. Letters, 8, 309, 1962.
9. В. П. Жузе, С. Н. Николаев, Ж. техн. физ., 23, 943, 1953.
10. И. Г. Ланг, Ю. А. Фирсов, Ж. эксперим. и теор. физ., 43, 1843, 1962.
11. A. Epstein, B. S. Wildi, J. Chem. Phys., 32, 324, 1960.

SEMICONDUCTOR PROPERTIES OF POLYMERIC COPPER PHTHALOCYANINE

*E. L. Frankevich, L. I. Busheva, E. I. Balabanov,
L. G. Cherkashina*

Summary

The temperature dependence of the electroconductivity and thermal emf of polymeric copper phthalocyanine synthesized by polycoordination of the aromatic nitrile has been investigated. The electroconductivity can be described by the formula $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$, $E = 0.1 \text{ eV}$, $\sigma_{22} = (1-2) \cdot 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The differential thermal emf equals $-450 \text{ microvolt/deg}$ and increases slowly with the temperature. Saturation of the polymer with oxygen lowers the magnitude of σ and $|\alpha|$, indicating electron capture by the oxygen. From the amount of absorbed oxygen as determined mass spectrometrically and the corresponding change in σ the mobility of the current carriers in the polymer was evaluated ($\sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{v. sec}$).