Том (А) IX ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ № 3
1967

УДК 678.8:678.01:53

КОНТАКТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОЛИМЕРНОГО ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ ОТНОСИТЕЛЬНО ЗОЛОТА

Г. Ф. Новиков, Е. Л. Франкевич

Изменение работы выхода электрона (φ) с поверхности неорганического полупроводника, изменение его электропроводности и других свойств в зависимости от внешних условий, как правило, сопутствуют друг другу [1]. В настоящее время имеются данные, указывающие на сильную зависимость свойств полимерных фталоцианинов меди (ПФЦМ) от окружающей атмосферы [2, 3]. Обнаружение каталитической активности ПФЦМ [4] сделало интересным исследование связи между состоянием поверхности ПФЦМ и контактным потенциалом этого органического полупроводника. Для измерения контактной разности потенциалов (КРП) в настоящей работе был применен динамический конденсатор [5].

Методика

Колеблющийся отсчетный электрод динамического конденсатора был изготовлен из медной сетки с золотым покрытием и имел прозрачность 50% и площадь 1 *см*². Проверка показала, что контактная разность потенциалов между отсчетным электродом и золотой пластиной не менялась под действием молекулярного кислорода, водорода, в вакууме и при освещении. Конденсатор (рис. 1) размещался в металлической вакуумной камере с уплотнениями из бескислородной меди или алюминия. Для колебания отсчетного электрода внутри камеры помещался специальный вибратор, состоящий из двух скрещивающихся пружин из фосфористой бронзы, который настраивался в резонанс с частотой изменения поля электромагнита, расположенного вне камеры. Магнитное поле проникало внутрь камеры через окно из нержавеющей стали. Частота колебаний электрода $\omega = 75$ *гц*. Амплитуда 0,5—1 *мм*. Напуск газов в откаченную до 10^{-5} — 10^{-6} *тор* ячейку производили с помощью перепускной системы с вымораживанием паров воды при температуре жидкого азота. Измерения КРП проводили методом компенсации по постоянному напряжению. Схема компенсации основывалась на предложенной Руфовым и Титовым [6] схеме автоматической компенсации. Величина КРП регистрировалась на приборе ЭПП-09. Для расширения пределов измерения и увеличения точности измерения изменений КРП при больших величинах КРП в цепь автоматической компенсации можно было включать потенциометр ППТВ-1. Электрическая схема при работе на шкале 200 *мв* имела чувствительность $\leqslant 1$ *мв* при нестабильности не больше 2 *мв/час*. Образец освещался лампой накаливания с вольфрамовой нитью через окно из молибденового стекла. Яркостная температура нити лампы — 1750° К.

Для измерения использовали прессованные при давлении $P = 10000$ *кГ/см*² таблетки полимерного фталоцианина меди, синтез и свойства которого описаны в [7].

Результаты и обсуждение

КРП полимерных фталоцианинов меди оказалась сильно зависящей от окружающей атмосферы. Поэтому всегда в начале опытов непосредственно в ячейке КРП проводили обезгаживание образцов ПФЦМ в вакууме 10^{-5} *тор* при 200—250° до тех пор, пока КРП не достигала стационарного

значения $(КРП)_{ст}$. Охлаждение образцов после такой тренировки до комнатной температуры незначительно увеличивало КРП. Величины $(КРП)_{ст}$ для трех образцов полимерного фталоцианина меди приведены в таблице.

Заполнение камеры атмосферным воздухом после обезгаживания образцов приводило к резкому возрастанию * КРП полимеров, которая затем

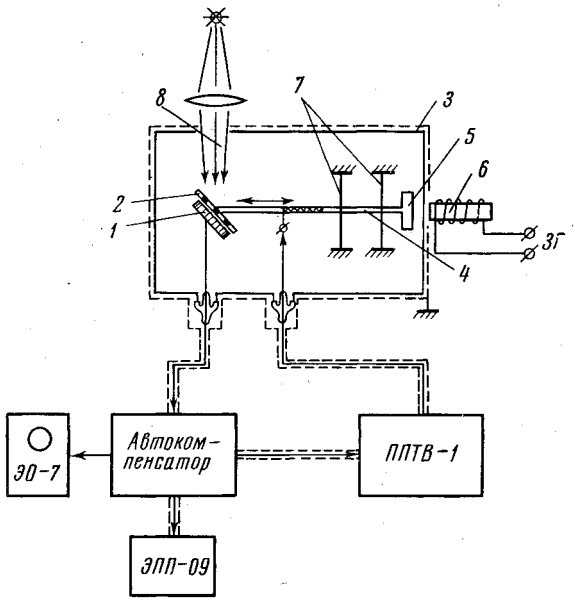

Рис. 1. Измерительная схема прибора измерения КРП:

1 — образец; *2* — отсчетный электрод; *3* — экран; *4* — шток вибратора; *5* — якорь электромагнита; *6* — электромагнит; *7* — пружины; *8* — окно из молибденового стекла

постепенно снижалась до постоянного уровня, лежащего все же выше значения $(КРП)_{ст}$. Вакуумировка образцов (без отжига) медленно уменьшала КРП, так что КРП принимала значение, меньшее $(КРП)_{ст}$. Напуск паров воды на обезгаженный образец приводил к резкому увеличению КРП полимера относительно соответствующего значения $(КРП)_{ст}$ (ΔКРП достигало $+0{,}3$ *в*).

Величины контактной разности потенциалов ПФЦМ и золота

Образец	Обозначения *	$(КРП)_{ст}$, *в*	Работа выхода, φ, *эв*
1	ПФ ТЦБ — 300М-18 (50)	0,41	4,30
2	ПФ ТЦБ — 300-30 (24)	0,27	4,44
3	ПФ ТЦБ — 350-18 (50)	0,22	4,49

* Обозначения образцов из [7]. Образец 1 синтезировали с избытком мочевины.

На рис. 2 представлено изменение КРП образца 1 при напуске молекулярного кислорода до давления $p \sim 20$ *тор*. Временем напуска можно пренебречь. Как видно из рис. 2, кислород уменьшает КРП полимера.

* Возрастанием названо такое изменение КРП, при котором образец заряжается более положительно относительно эталона.

При освещении поверхности ПФЦМ в атмосфере кислорода ($p \sim 5 \cdot 10^{-2}$ *тор*) наблюдалось возрастание их КРП на $(\Delta КРП)_{осв}$. После выключения освещения КРП уменьшалась до темнового значения $(КРП)_т$. Нарастание и спад КРП всегда следовали экспоненциальному закону с постоянными времени $\tau_{рост}$ 4—5 мин., $\tau_{спад}$ 6—7 мин. соответственно.

Аналогичные изменения КРП под действием освещения наблюдались и в атмосфере остаточного газа в камере при откачке из нее атмосферного воздуха. Изменение $(\Delta КРП)_{осв}$ не наблюдалось в вакууме меньше чем 10^{-1} *тор* и возрастало с уменьшением давления в камере вплоть до $2 \cdot 10^{-6}$ *тор*.

Повышение температуры образца приводило к уменьшению $(\Delta КРП)_{осв}$, так что при $\sim 70—80°$ $(\Delta КРП)_{осв} = 0$. Однако более длительное (3—

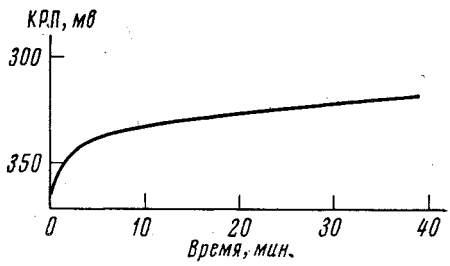

Рис. 2

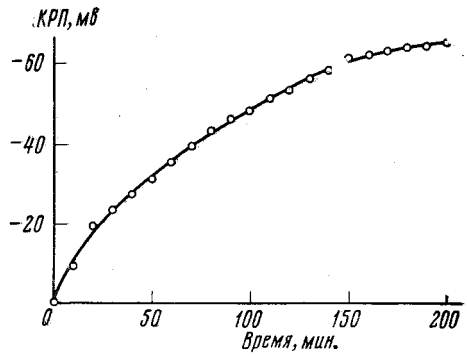

Рис. 3

Рис. 2. Изменения КРП образца 1 при адсорбции O_2

Рис. 3. Изменения КРП при вакуумировке образца 2 после выдерживания в остаточном вакууме $1{,}2 \cdot 10^{-1}$ *тор*

4 часа) обезгаживание образцов не приводило к исчезновению эффекта влияния освещения.

Так как изменение давления в камере приводит к изменению также темновой КРП, интересно было установить, есть ли связь между $(\Delta КРП)_{осв}$ и $(КРП)_т$. Для этого необходимо было воспроизводимо изменять темновое значение КРП. Самым простым способом оказался следующий. Образец обезгаживали, как описано выше, и выдерживали в течение 12—13 час. в закрытой ячейке КРП. За это время давление в камере повышали до $1{,}2 \cdot 10^{-1}$ *тор*, и освещение не изменяло КРП. Через 3 часа непрерывной откачки в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ *тор* КРП уменьшалась приблизительно на 60 *мв*. Такое изменение КРП для образца 2 показано на рис. 3.

Значения $(\Delta КРП)_{осв}$ при различных значениях темновой контактной разности потенциалов для образца 2 представлены на рис. 4. Измерения проводили при комнатной температуре и $-10°$ (темные кружки). Результаты хорошо представляются двумя прямыми, отличающимися только сдвигом по оси абсцисс.

Зависимость $(\Delta КРП)_{осв}$ от интенсивности спектрально не разложенного света (рис. 5) удовлетворительно спрямляется в координатах $(\Delta КРП)_{осв} = f(I_0 / I)$, где I_0 — константа, характеризующая максимальную интенсивность освещения образца, I — интенсивность освещения в опыте.

Нами была предпринята попытка измерить объемную фото-ЭДС у полимерных фталоцианинов меди в ячейке типа «сандвич» при постоянном освещении. Контактами в этом случае служили аквадаг и поверхность «проводящего стекла». Однако мы не обнаружили возникновения фото-

ЭДС, несмотря на то, что методика позволяла фиксировать возникновение ЭДС $\geqslant 0{,}1$ *мв*.

Предполагая, что эффект возникновения $(\Delta КРП)_{осв} \neq 0$ связан с процессом сорбции — десорбции частиц с поверхности образца, мы провели манометрические измерения адсорбционной способности полимера. Для этого в ампулу объемом 123 *см*³ помещали ~ 1 *см*³ порошка полимерного фталоцианина меди. В ампулу напускали сухой кислород до давления

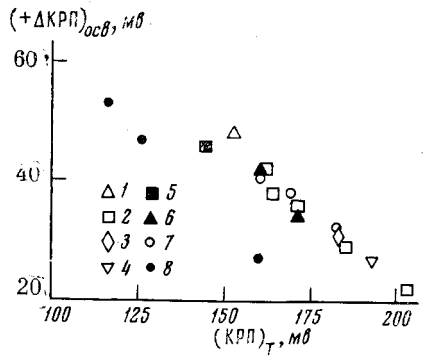

Рис. 4

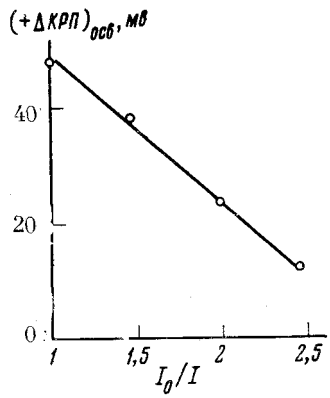

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость величины изменения контактной разности потенциалов образца 2 под действием освещения от темнового значения КРП:

1—7 — семь циклов изменения КРП при +20°; *8* — цикл изменения КРП при —10°

Рис. 5. Зависимость величины изменения контактной разности потенциалов под действием освещения $(\Delta КРП)_{осв}$ образца 2 от интенсивности освещения

10^{-2}—10^{-3} *тор*. Давление в сосуде измеряли термопарным манометром ЛТ-2. Оказалось, что при освещении порошка давление в сосуде обратимо увеличивалось приблизительно на 30%. Однако к аналогичному увеличению давления в сосуде приводило нагревание порошка в темноте, которое также было обратимо. Для выяснения вопроса, чем вызвано увеличение давления в сосуде — светом или теплом, выделяющимся при поглощении света, мы провели калибровочные опыты (от 20 до 60°), которые показали, что при нагревании порошка в темноте до той же температуры, до которой он нагревается светом *, давление в сосуде возрастало на ту же величину.

Наблюдаемые факты, по-видимому, позволяют сделать вывод, что в случае изменения КРП полимерных фталоцианинов меди под действием окружающей атмосферы мы имеем дело с хорошо известным для неорганических полупроводников эффектом изменения работы выхода в результате заряжения поверхности при адсорбции [8]. Большие значения КРП при адсорбции паров воды, по-видимому, обязаны дипольному характеру молекул. Немонотонное изменение КРП при напуске атмосферного воздуха складывается из изменений под действием кислорода и изменений под действием воды, причем вода действует быстрее и вызывает больший по величине эффект.

Отсутствие фоточувствительности у полимерного фталоцианина меди, по-видимому, связано с большой концентрацией темновых носителей тока 10^{18}—10^{19} *см*$^{-3}$ [9].

Манометрические измерения адсорбционной способности ПФЦМ, по-видимому, содержат доказательство сорбционной природы изменений КРП под действием освещения, причем воздействие света сводится к обратимой тепловой десорбции молекул кислорода, которые, адсорбируясь на

* Порошок ПФЦМ в обоих случаях интенсивно перемешивали.

поверхности ПФЦМ, увеличивают работу выхода электрона. При данной температуре и данном остаточном давлении кислорода в темноте существует равновесие между адсорбированным и газообразным кислородом. Нагрев светом поверхности образца приводит к смещению равновесия в сторону уменьшения концентрации адсорбированного кислорода, что в свою очередь приводит к изменению контактного потенциала. При выключении света температура образца понижается, и устанавливается прежнее равновесие между адсорбированным и газообразным кислородом, в результате чего контактный потенциал принимает темновое значение. Так как величины $(\Delta КРП)_{осв}$ и темновая КРП контролируются одними и теми же молекулами, это, по-видимому, и обусловливает линейную связь между $(\Delta КРП)_{осв}$ и темновой КРП с коэффициентом наклона ~ 1 (рис. 4). Причем при больших давлениях, когда концентрация адсорбированных частиц на поверхности велика, тепловое воздействие света относительно мало изменяет их концентрацию и, таким образом, работу выхода полимера, что объясняет отсутствие изменений КРП под действием освещения при давлениях, больших 10^{-1} *тор*. При малых давлениях и соответственно малых концентрациях адсорбированных частиц освещение создает значительные изменения КРП. Увеличением концентрации адсорбированных частиц на поверхности полимера при понижении температуры, по-видимому, и вызван сдвиг прямых на рис. 4.

Предполагая, что значения $(КРП)_{ст}$ соответствуют наиболее чистой поверхности полимера в опыте, можно вычислить значение работы выхода φ электрона для каждого образца, приняв для отсчетного электрода $\varphi = 4{,}71$ *эв* [10]. Результаты вычисления представлены в таблице. Легко видеть, что работа выхода ПФЦМ близка к работе выхода графита 4,4 *эв* [11].

Авторы выражают благодарность Л. Г. Черкашиной за предоставление образцов для измерений.

Выводы

1. Методом измерения контактной разности потенциалов определена работа выхода электрона с поверхности полимерного фталоцианина меди ($\varphi \sim 4{,}4$ *эв*).

2. Показано, что адсорбция кислорода и воды на поверхности полимерного фталоцианина меди происходит обратимо и вызывает изменения КРП, противоположные по знаку.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Brattain, J. Bardeen, Bell System. Techn. J., 32, 1, 1953.
2. Е. И. Балабанов, Е. Л. Франкевич, Л. Г. Черкашина, Высокомолек. соед. 5, 1684, 1963.
3. А. В. Айрапетянц, Р. М. Войтенко, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 148, 605, 1963.
4. С. З. Рогинский, А. А. Берлин, О. А. Головина, Е. С. Докукина, М. М. Сахаров, Л. Г. Черкашина, Кинетика и катализ, 4, 431, 1963.
5. Б. М. Царев, Контактная разность потенциалов и ее влияние на работу электровакуумных приборов, Гостехиздат, М., 1955.
6. Ю. Н. Руфов, Л. Н. Титов, Передовой научно-технический опыт, тема 37, № П-61-78/10, 1961.
7. Л. Г. Черкашина, Е. Л. Франкевич, И. В. Еремина, Е. И. Балабанов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 6, 1264, 1964.
8. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, Изд. физ.-мат. лит., М., 1960.
9. Е. Л. Франкевич, Л. И. Бушева, Л. Г. Черкашина, Е. И. Балабанов, Высокомолек. соед., 6, 1028, 1964.
10. B. J. Hopkins, C. H. B. Mee, D. Parker, Brit. J. Appl. Phys., 15, 865, 1964.
11. R. Holm, E. Holm, Electric Contacts Handbook, Springer Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1958.

CONTACT POTENTIAL OF POLYMERIC CUPPER PHTALOCYANIN RELATIVELY TO GOLD

G. F. Novikov, E. L. Frankevich

Summary

By vibrating reed method condenser it has been measured contact difference of potentials (CDP) between polymeric cupper phtalocyanin (PCP) and standart electrode gold plated cupper grid. Assuming for the standard electrode the work function $\varphi = 4.71$ eV the work function of PCP has been estimated as $\varphi \simeq 4.4$ eV that is close to one for graphite. The PCP samples are turned out to be light insensitive. The adsorbtion of water vapour reversibly decreases φ of the polymer, adsorbtion of O_2 reversibly increases φ.