

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 2

1975

УДК 541.64:539.2:537.311

СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ ПРОВОДИМОСТИ В ПОЛИФЕНИЛВИНИЛЕНАХ

*Е. И. Меркулов, А. В. Ваников, И. Д. Михайлов,
Г. И. Банцырев, М. И. Черкашин*

Рассмотрен механизм проводимости в полифенилвиниленах в зависимости от их молекулярной структуры. Установлено, что дрейфовая подвижность носителей заряда в изученных полимерах лежит в пределах $10^{-5} - 10^{-4}$ см²/в·сек, контролируется большой концентрацией мелких уровней прилипания ($\sim 10^{20}$ см⁻³) и не зависит от длины макромолекуларной цепи. Показано, что энергетический спектр линейных полиенов определяется длиной эффективного сопряжения. Разработан метод повышения подвижности носителей заряда.

Возрастающий интерес к полимерным органическим полупроводникам привел в последние годы к всестороннему изучению их физико-химических свойств. Несмотря на это, до сих пор отсутствуют четкие представления о влиянии величины межмолекулярного взаимодействия, длины полимерной цепи, заместителей и дефектов структуры на процессы переноса заряда и на величину их подвижности.

В настоящей работе рассматриваются электрические и оптические свойства полифенилвиниленов в зависимости от их молекулярной и надмолекулярной структур и величины молекулярного веса.

Основными объектами исследования служили полифенилацетилен (ПФАЦ) с молекулярным весом до 5000, полученный на катализаторе $(C_2H_5)_3Al\cdot\alpha TiCl_3$ и полидифенилацетилен (ПДФА) с $M_n = 1200$, полученный термической полимеризацией.

Кроме того, исследовали пленки полимеров, полученные многократной высокотемпературной (до $\sim 500^\circ$) возгонкой продуктов распада полимеров ПФАЦ и ПДФА [1]. Молекулярный вес возогнанных продуктов составлял 700–900.

Изучение дрейфовой подвижности носителей заряда проводили на пленках ПФАЦ и ПДФА, высаженных из их растворов в бензоле. Толщина пленок составляла 1–50 мкм. Электронные спектры поглощения полимеров снимали в растворе и в пленках.

Дрейфовую подвижность носителей заряда определяли путем измерения времени пролета T_p неравновесных носителей, возбужденных импульсом низкоэнергетических электронов с энергией $E = 3 - 10$ КэВ длительностью 0,2–1 мксек [2]. Для исключения вторичных эффектов постоянную времени образца выбирали из условия $R_{обр}C_{обр} > T_p$, где $R_{обр}$ и $C_{обр}$ – сопротивление и емкость образца соответственно. T_p определяли как время достижения максимальной амплитуды импульса. Уменьшение времени пролета с увеличением поля свидетельствовало о том, что носители доходили до коллекторного электрода и что T_p – время движения носителей через образец. Величину подвижности определяли из выражения

$$\mu_D = \frac{d^2}{T_p V}, \quad (1)$$

где d – толщина полимерной пленки; T_p – время пролета, V – напряжение, приложенное к образцу.

Применение методов ЯМР- [3], ИК- и УФ-спектроскопии, люминесценции [4], термо- и окислительной деструкции, а также построение моделей Стюарта – Бриглеба позволило выявить основные структурные осо-

бенности ПФАЦ и ПДФА [5]. В ПФАЦ мономерные звенья присоединены главным образом по типу «голова к хвосту» [3, 5], наиболее вероятными являются *цикло-С*-циклоидная или *транс-С*-трансциклоидная конформация цепи [5], «эффективное сопряжение» — 7–9 [4]. ПДФА имеет *транс-С*-трансциклоидную конформацию цепи; значение эффективного сопряжения составляет 5–7 [4–6].

Таким образом, характерной особенностью синтетических полимеров с системой сопряженных связей является их неоднородность, связанная не только с МВР, но также и с наличием внутримолекулярных дефектов:

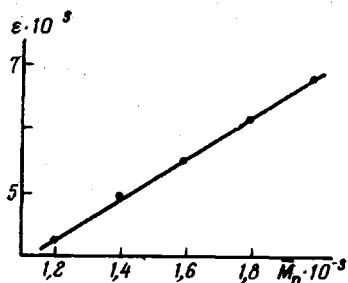


Рис. 1. Зависимость коэффициента экстинкции раствора ПФАЦ в бензоле от молекулярного веса при $\lambda=370$ нм

лучены для пленок ПФАЦ. Из рис. 2, а видно, что при сублимации полимеров ПФАЦ и ПДФА спектры их обратимо смещаются в длинноволновую область, т. е. при сублимации возрастает или длина эффективного линейного сопряжения или конформационные изменения, вызванные нагреванием молекул до 450–500°, приводят к обратимому изменению сте-

нарушение периодичности угла поворота цепи вследствие стерических препятствий, выводящих молекулу из копланарности, или порядка присоединения мономерных звеньев. Эти нарушения приводят к разрыву непрерывного сопряжения в цепи макромолекулы. Следовательно, электронные спектры поглощения таких молекул не должны существенно меняться при увеличении молекулярного веса полимера, а коэффициент экстинкции для постоянной длины волны будет линейно изменяться с изменением молекулярного веса полимера (возрастает число поглащающих центров).

Как видно из рис. 1, для молекул ПФАЦ действительно соблюдается эта зависимость. Аналогичные данные были по-

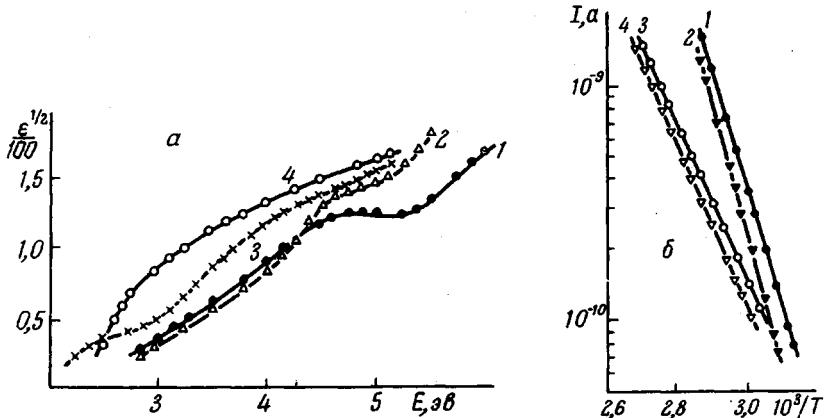


Рис. 2. Электронные спектры поглощения (а) и температурная зависимость темновой проводимости (б) для ПДФА (1), ПФАЦ (2) и возгонок ПДФА (3) и ПФАЦ (4)

пени сопряжения бензольных колец с полиеновой целью. Но так как при возгонке исходных полимеров молекулярный вес фрагментов уменьшается до 700–900, то остается предположить, что высокотемпературная возгонка в высоком вакууме при медленном охлаждении сублимата способствует конформационной перестройке молекулы, приводящей к увеличению эффективной длины сопряжения за счет вовлечения бензольных колец в си-

систему сопряжения полиеновой цепи. Исчезновение в электронном спектре поглощения возгона плеча, лежащего в области интенсивного поглощения бензольного кольца (255 нм), подтверждает это предположение.

Изменение структуры исходных полимеров приводит к существенным изменениям их электрофизических свойств [1, 7]. Так, дрейфовая подвижность дырок в сублимированных пленках ПФАЦ увеличивается по сравнению с подвижностью в пленках, высаженных из раствора, от $5 \cdot 10^{-4}$ до $0,1 \text{ см}^2/\text{в.сек.}$, при этом энергия активации темновой проводимости уменьшается от 2,5 до 1,4 эВ для ПФАЦ и от 2,4 до 1,3 эВ для ПДФА (рис. 2, б).

Рис. 3. Температурная зависимость дрейфовой подвижности дырок μ_D в пленках ПДФА

Рис. 4. Структура энергетического спектра бесконечно длинной молекулы ПДФА

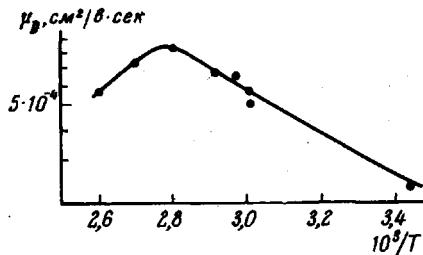


Рис. 3

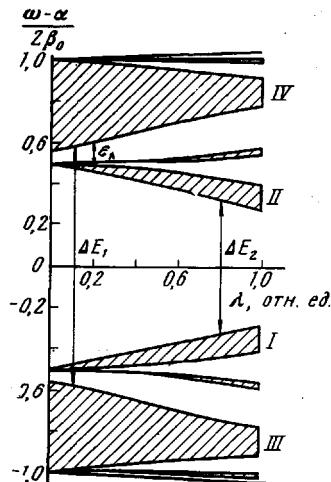
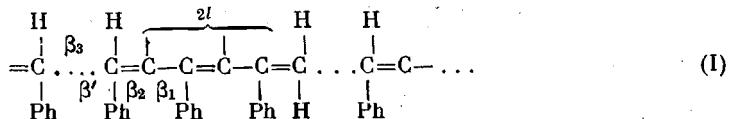


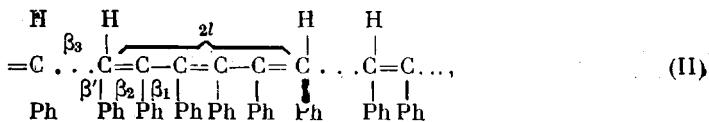
Рис. 4

Линейная зависимость $1/T_n$ от V в полях до $5 \cdot 10^4 \text{ в/см}$ указывает на то, что подвижность носителей заряда μ_D не зависит от напряженности поля, в отличие от нелинейной зависимости, присущей микрогетерогенным системам, например, пирополимерам [8]. Температурная зависимость дрейфовой подвижности дырок в ПДФА при $T_{\max}=85^\circ$ претерпевает качественное изменение (рис. 3). При $T < T_{\max}$ наблюдается активационная зависимость подвижности с энергией активации 0,18 эВ. При $T > T_{\max}$ подвижность зависит от температуры $\mu_D \sim 1/T^n$ (n для различных образцов лежит в пределах 1,5–2,0).

Температурную зависимость подвижности дырок в пленках сублимированных полимеров этим методом измерить не удалось из-за радиационной нестойкости получаемых пленок. Однако, как свидетельствуют данные, полученные из сравнения импульсных и статических токов, ограниченных пространственным зарядом, подвижность дырок в возгонных продуктах при повышении температуры падает.

Интерпретацию экспериментальных результатов проводили в рамках зонного механизма проводимости. Зонную структуру этих полимеров рассчитывали с помощью функций Грина в хюккелевском приближении [2, 9] с учетом того, что разрывы бесконечной цепи полифенилвиниленов регулярны. Были рассмотрены бесконечные одномерные модели ПФАЦ (I) и ПДФА (II).





где $2l$ — эффективная длина сопряжения, резонансные интегралы β_1 и β_2 описывают сопряжение в основной цепи полифенилвинаэна, β' — между бензольным кольцом и основной цепью, β_0 — внутри бензольного кольца. Разрывы в цепи сопряжения, связанные как с межмолекулярными переходами, так и с внутримолекулярными дефектами приводят к уменьшению резонансного интеграла β_3 между узлами в местах разрыва, поэтому $\beta_3 < \beta_1, \beta_2$.

Энергетический спектр электронов $\omega = \omega(k)$ одномерных моделей ПФАЦ и ПДФА определяется уравнением

$$U_l(Z) + \frac{\beta_1}{\beta_2} (1 - \gamma^2) U_{l-1}(Z) - \gamma^2 U_{l-2}(Z) - 2\gamma \cos 2kl = 0, \quad (2)$$

где $U_l(Z)$ — полином Чебышева 11-го рода порядка l , $\gamma = \beta_3/\beta_1$, для ПДФА

$$Z = \frac{[\omega - \alpha - p(\omega)]^2 - \beta_1^2 - \beta_2^2}{2\beta_1\beta_2} \quad (3)$$

для ПФАЦ

$$Z = \frac{[\omega - \alpha - p(\omega)][\omega - \alpha] - \beta_1^2 - \beta_2^2}{2\beta_1\beta_2}, \quad (4)$$

причем

$$p(\omega) = \beta_0 \lambda^2 \frac{4y^3 - 3y}{8y^4 - 10y^2 - 2}, \quad (5)$$

где $y = (\omega - \alpha)/2\beta_0$ и $\lambda = \beta'/\beta_0$.

Положив в уравнение (2) $\gamma = 1(l \rightarrow \infty)$, получим спектр бесконечно длинной идеальной молекулы: $Z = \cos 2k$. Так как уменьшение зонной структуры для ПДФА и для ПФАЦ качественно одинаково зависит от λ и от выбранного параметра $\Delta = 2(\beta_1 - \beta_2)/\beta_0$, для примера рассмотрим спектр бесконечно длинной молекулы ПДФА. Приведенная на рис. 4 структура энергетического спектра получена с помощью численного решения этого уравнения при $\Delta = 2,5$ и различных степенях сопряжения бензольного кольца с основной цепью λ .

Поскольку с самого начала предполагается, что каждый узел дает по одному p -электрону в систему сопряжения, следовательно, зоны I и III заполнены, а зоны II и IV пустые при $\lambda \approx 0$. Зона III является валентной, а зона IV — зоной проводимости. По мере увеличения λ валентной зоне будет соответствовать зона I, а зоне проводимости — зона II.

Анализ уравнения (2) показывает, что разрывы в цепи сопряжения приводят к расщеплению каждой из основных зон на l узких близко расположенных подзон, при этом границы основных зон остаются без изменения. Ширины подзон убывают в направлении от уровня Ферми — к краю основных зон (от $2\beta_3/l$ до $2\beta_3/l^3$).

Таким образом, в реальном полимере перенос заряда при $\lambda \ll 1$ (рис. 4) осуществляется по очень узким зонам, ширина которых определяется межмолекулярным перекрытием волновых функций в местах нарушения сопряжения.

Так как границы основных зон не зависят от l при $l > 5$, то термическая энергия активации проводимости ΔE в зонной модели определяется только внутримолекулярной структурой, а не величиной межмолекулярного барьера и не должна зависеть от длины линейной макромолекулы при $l > 5$.

Как следует из расчета зонного спектра ПДФА, при слабом сопряжении бензольных колец с полиеновой цепью образуются примесные уровни,

отстоящие от потолка валентной зоны на $0,2 \text{ эв}$, и их концентрация близка к концентрации бензольных колец ($\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$). Тогда наблюдаемую температурную зависимость дрейфовой подвижности дырок и ПДФА с учетом структурных особенностей можно объяснить конкуренцией двух процессов — термической ионизации бензольных ловушек и захватом ими носителей заряда при рассеянии последних в валентной зоне на колебаниях остова. При $T < T_{\max}$ лимитирующей стадией в переносе заряда является термическая ионизация, поэтому дрейфовая подвижность растет с температурой. При $T > T_{\max}$ дрейфовая подвижность начинает падать (рис. 3). При этом рассеяние на акустических колебаниях в зоне преобладает над процессом термической ионизации, в результате этого частота захвата носителей ловушками возрастает, а суммарное время, проводимое носителями в ловушках, может оставаться постоянным или расти с увеличением температуры. Наблюдаемая в эксперименте дрейфовая подвижность значительно меньше микроскопической подвижности даже при $T > T_{\max}$, так как при столь большой концентрации ловушек, присущей исследуемым системам, носители заряда большую часть времени проводят в них.

Анализ зависимости дрейфовой подвижности от температуры, исходя из рассмотрения принципа детального равновесия, по-видимому, ограничен случаем простой зонной структуры, для которой уровни прилипания имеют вполне определенный смысл. В нашем случае, когда затруднено точное определение плотности эффективных состояний в зоне и концентрации ловушек и неизвестна их зависимость от температуры, необходимо рассматривать соотношение констант скоростей процессов выброса и захвата носителей. Тогда дрейфовая подвижность будет определяться соотношением

$$\mu_D \sim \frac{k_n}{k_z} \mu, \quad (6)$$

где k_n — константа скорости термической ионизации ловушек, k_z — константа скорости захвата ловушками, μ — микроскопическая подвижность. Согласно результатам работы [10], k_n при многофононных переходах носителей в зону (наблюдаемая энергия активации подвижности $\Delta\epsilon > kT$) определяется соотношением

$$k_n \sim v_{ak} \left(\frac{v_n - v_{ak}}{v_{ak}} \right)^{n-1} e^{-\Delta\epsilon/kT}, \quad (7)$$

где v_n — частота внеплоскостных деформационных колебаний бензольного кольца, v_{ak} — частота акустических колебаний полиеновой цепи, $n = \Delta\epsilon/hv_n$. Так как частота оптических колебаний слабо связанного бензольного кольца $v_n \gg v_{ak}$ и $k_n \sim hv_{ak} \sim kT$, то

$$k_n \sim \left(\frac{hv_n}{kT} \right)^n e^{-\Delta\epsilon/kT} \quad (8)$$

Из выражений (6) и (8) находим

$$\mu_D \sim \mu \left(\frac{hv_n}{kT} \right)^{n+1} e^{-\Delta\epsilon/kT} \quad (9)$$

Последнее соотношение удовлетворительно объясняет наблюдаемый ход температурной зависимости дрейфовой подвижности.

Частота внеплоскостных деформационных колебаний монозамещенного кольца равна 695 см^{-1} [5]. По-видимому, с этой же частотой бензольное кольцо будет совершать колебания в случае слабого сопряжения с полиеновой цепью, тогда $hv_n = 0,086 \text{ эв}$ и $n = 2,3$. Как следует из эксперимента, при $T > T_{\max}$ $\mu_D \sim 1/T^m$. Взяв производную из выражения (9) и приравняв

ее нулю, можно оценить температуру перехода T_{\max} :

$$T_{\max} = \frac{\Delta \epsilon}{k(m+n+1)} \quad (10)$$

Наблюдаемая величина $m+n+1=4,8-5,3$. Тогда T_{\max} лежит в пределах $120-180^\circ$, что удовлетворительно согласуется с наблюдаемой T_{\max} .

Как следует из рис. 2, а, вакуумная сублимация исходных полимеров обратимо увеличивает степень сопряжения бензольных колец с оставом молекулы. При этом, как показывают расчеты, происходит расщепление бензольных уровней в зоны, ширина которых сравнима с полиеновыми, и к их сближению друг с другом. В этом случае бензольные кольца перестают играть роль мелких ловушек. По мере увеличения сопряжения бензольных колец с линейной системой сопряжения эти зоны, уширяясь, сближаются друг с другом. Из расчета следует, что тогда щель между валентной зоной и зоной проводимости уменьшается от 2,3 эв для чистой полиеновой цепи до 1,4 эв между бензольными зонами, а подвижность возрастает до $\sim 1 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$. Энергия активации рождения носителей, определенная из температурной зависимости темновой проводимости ПДФА, составляет 1,3 эв и указывает на то, что движение носителей происходит преимущественно по бензольной зоне, а подвижность носителей возрастает до 0,3 $\text{см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$. Как видно, экспериментальное значение подвижности и энергии активации хорошо согласуется со значениями этих же величин, оцененных на основании зонной модели в ПДФА. Полученное значение дрейфовой подвижности, по-видимому, следует сопоставлять со значением микроскопической подвижности в полифенилвиниленах без ловушек, так как ширина бензольных зон сравнима с полиеновыми при большей степени сопряжения бензольных колец со скелетом молекулы, а наблюдаемые низкие значения подвижности обусловлены большой концентрацией ловушек.

Институт химической физики
АН СССР
Институт электрохимии АН СССР

Поступила в редакцию
5 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. А. Бах, Е. И. Меркулов, А. В. Ванников, М. И. Черкашин, И. М. Щербакова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 2345.
2. Е. И. Меркулов, А. П. Колесников, И. Д. Михайлов, А. В. Ванников, Высокомолек. соед., Б13, 736, 1971.
3. М. И. Черкашин, И. Д. Калихман, Г. И. Банзырев, И. М. Щербакова, Н. Н. Степановская, И. Ф. Гавриленко, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 780.
4. В. Ф. Гачковский, П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 528, 1968.
5. М. И. Черкашин, Диссертация, 1970.
6. П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1959.
7. Е. И. Меркулов, А. В. Ванников, И. Д. Михайлов, Физика твердого тела, 13, 2679, 1971.
8. А. В. Ванников, Физика твердого тела, 9, 1367, 1967.
9. И. Д. Михайлов, А. П. Колесников, Физика твердого тела, 13, 945, 1971.
10. R. Kubo, Phys. Rev., 86, 929, 1952.