

УДК 541.64:537.22

**ВЛИЯНИЕ ДОНОРНЫХ И АКЦЕПТОРНЫХ ДОБАВОК
НА ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА
В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ**

A. B. Ванников, A. D. Гришина, E. I. Меркулов

Изучена подвижность избыточных носителей заряда в пленках полиметилметакрилата, а также в пленках, содержащих добавки акцептора — хлоранила и донора — трифениламина вместе и порозны. Установлено, что введение добавок приводит к увеличению дрейфовой подвижности, которая регистрируется при повышенных температурах при наличии только одной из добавок. При одновременном присутствии обеих добавок подвижность наиболее высокая и при 20° составляет $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{в-сек}$, а энергия активации равна $0,18 \text{ эв}$. Методом ЭПР изучен механизм взаимодействия полимера с введенными добавками. Обсуждается возможный механизм движения избыточных носителей заряда в пленках различного состава.

Измерение дрейфовых характеристик носителей тока в полярных полимерах вызывает особый интерес, так как в литературе нет работ, посвященных этому вопросу. Равновесная электропроводность в них является, по-видимому, ионной [1]. Однако характеристика проводимости, индуцированной ионизирующим излучением, например в ПММА, свидетельствуют об электронной природе [2]. Осложняющим фактором является то обстоятельство, что в отличие от неполярных полимеров в ПММА можно заранее предположить, что сама полимерная матрица является реакционноспособной по отношению к избыточным электронам. Поэтому целесообразно также получить сведения о защитном действии вводимых в полимерную матрицу акцепторов избыточных зарядов по отношению к процессу взаимодействия электронов с макромолекулами ПММА.

Изучали пленки ПММА и пленки, содержащие акцептор электронов — хлоранил (ХА) в концентрации 0,03; 0,1 и 0,3 мол. %, донор электронов — трифениламин (ТФА) в количестве 0,3 мол. % и ТФА — ХА по 0,3 мол. %. Измерения проводили в вакууме 10^{-5} torr , в качестве электродов использовали золото.

В литературе отсутствуют данные о прямых измерениях характеристик электронной подвижности в полярных полимерах. Наиболее подходящим для таких измерений является метод кристаллического счетчика [3], заключающийся в измерении движения неравновесных носителей заряда в электрическом поле в полимерной пленке. Возбуждение неравновесных носителей заряда (электронов и дырок) в тонком приэлектродном слое происходит при воздействии импульса электронов с энергией 1–15 Кэв.

В ПММА не было обнаружено сигнала, связанного с дрейфом избыточных носителей заряда через пленку. Это относится к дыркам и электронам при -20 – 30° и к пленкам ПММА, содержащим небольшие добавки (0,03 %) донора и акцептора. При возбуждении импульсами низкоэнергетических электронов регистрируемые импульсы подчиняются тем же закономерностям, что и возбуждающие. Форма импульса напряжения от движения возбужденных избыточных носителей совпадает с формой импульса

низкоэнергетических электронов и не меняется с увеличением приложенного поля. Амплитуда импульсов U , дается выражением [3]

$$U = \frac{WG\mu\tau e}{100 \cdot C_{bx}d^2}$$

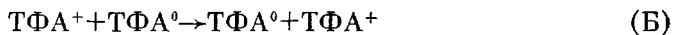
где v — приложенная к образцу разность потенциалов, μ — микроскопическая подвижность, τ — время жизни электронов, G — радиационно-химический выход, т. е. число носителей заряда, возникающих при поглощении 100 эв; W — энергия, поглощенная в слое ионизации пленки за один импульс, C_{bx} — емкость образца и измерительной ячейки, d — толщина пленки. Измерения при комнатной температуре в полях до 10^5 в/см показали, что для избыточных носителей в ПММА значение $G\mu\tau=1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{в}$. Как следует из изложенного ниже исследования взаимодействий методом ЭПР, это связано с быстрым диссоциативным захватом электрона полимерной матрицей. Можно считать, что микроскопическая подвижность электрона слабо зависит от полярности полимера. В этом случае уменьшение $G\mu\tau$ связано с уменьшением τ , так как G может только возрастать с увеличением диэлектрической проницаемости материала. В поле 10^4 в/см дрейфовый путь носителей в электрическом поле составляет 10^{-9} см. Захват электрона полимерной матрицей, по-видимому, эффективно конкурирует с любыми процессами переноса электрона, поэтому во всех случаях не удается обнаружить дрейф электронов из зоны генерации. В пленках, содержащих добавки ХА и ТФА вместе и в отдельности 0,3 мол. %, обнаруживается дрейф носителей через пленку.

Для системы ПММА — ТФА при комнатной температуре, как и для ПММА — хлоранил дрейфа избыточных посчителей не наблюдали, значение $G\mu\tau$ оказывается даже меньше, чем для исходного ПММА, и его измерение лежит ниже разрешающей способности установки. При температурах $\sim 50-60^\circ$ становится заметным дрейф дырок через пленку. Импульсы малы по значению, и подвижность дырок по порядку составляет $\sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$.

Полученные результаты можно объяснить, используя следующую модель. В чистом ПММА не наблюдается дрейфа дырок, по-видимому, из-за присутствия структурных ловушек (Л), эффективно захватывающих дырки по схеме



Введение трифениламина, характеризующегося низким потенциалом ионизации, приводит к тому, что избыточные дырки захватываются последним с образованием TFA^+ . При концентрации 0,3 мол. % ТФА среднее расстояние между молекулами ТФА в полимерной матрице составляет 20 Å. Можно предположить, что дрейф дырок происходит по механизму перескока между молекулами трифениламина



Структурные ловушки могут приводить к обрыву переноса по схеме



Процесс Б является активационным, и в исследуемой системе ПММА — ТФА регистрируется только при повышенных температурах. Это совпадает с выводами работы [4] по измерению перескоковой подвижности дырок между молекулами красителя в полимерной матрице. В цитируемой работе при комнатной температуре подвижность составляет $10^{-2} \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$. В системе ПММА — ХА (0,3 мол. %) при комнатной температуре ни дырки, ни электроны не выходят из области генерации. Однако при температуре $\sim 80^\circ$, со-

ответствующей переходу ПММА в высокоэластическое состояние, при временах, превышающих время возбуждающего импульса, как видно из рис. 1, а, наблюдается движение дырок в образце. В системе ПММА — хлоранил, как ниже будет показано, возможно образование системы XA^- — ПММА^+ . Вероятно, что они возникают на дефектах типа дырочных ловушек Л



уменьшая концентрацию последних и способствуя увеличению дрейфовой подвижности по сравнению с исходным ПММА. Зависимость формы им-

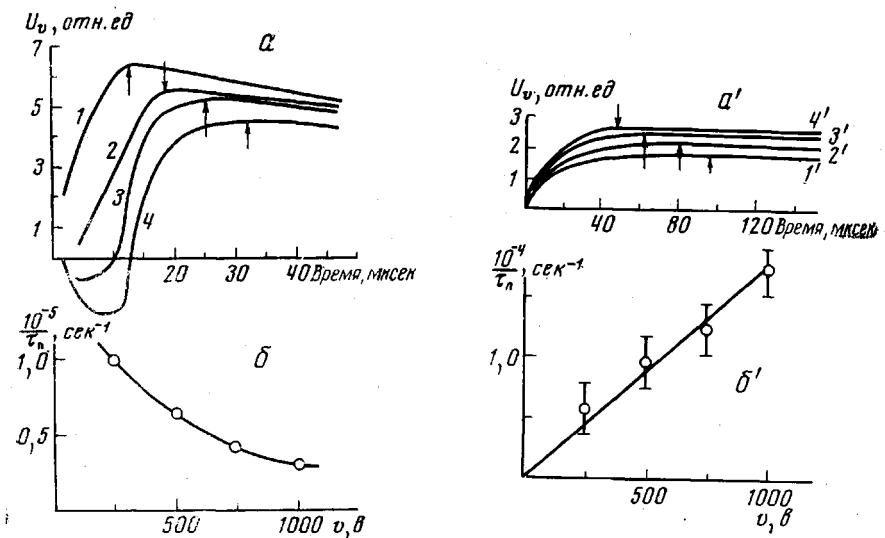


Рис. 1. Импульсы движения дырок в пленках ПММА — 0,3% ХА (а) и ПММА — 0,3% ХА — 0,3 ТФА (а'); изменение времени пролета τ_n с увеличением приложенной разности потенциалов (б, б'):

1, 1' — $v=250$, 2, 2' — 500, 3, 3' — 750 и 4, 4' — 1000 в при 80 (1—4) и 20° (1'—4') и $d=50$ мкм

пульсов от величины электрического поля является необычной. С увеличением напряженности электрического поля амплитуда U_v уменьшается, и время нарастания фронта импульса — время пролета носителей заряда между электродами τ_n увеличивается. Возрастание времени пролета τ_n с увеличением приложенной разности потенциалов v показано на рис. 1, б. Строго говоря, в этом случае нельзя говорить о дрейфовой подвижности μ_{dr} , так как она зависит от поля, убывая с ростом поля. Если принять, что τ_n , отмеченное на рис. 1, а стрелками, характеризует дрейф дырок до коллекторного электрода, то по формуле $\mu_{dr}=d^2/\tau_n \cdot v$ [3] можно рассчитать μ_{dr} . Так, для $v=750$ в $\mu_{dr}=1,3 \cdot 10^{-3}$, а для $v=250$ в $\mu_{dr}=10^{-2} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

Хорошо известно, например, для углеводородов, что в жидким состоянии дрейфовые подвижности избыточных носителей велики, а при переходе в твердое состояние они становятся незначительными. Эффект определяется тем, что благодаря эффективному молекулярному движению в жидкости не образуются стабильные структурные ловушки, определяющие незначительные дрейфовые подвижности в твердом теле. Высокоэластическое состояние полимера аналогично жидкости, поэтому наблюдается дрейфовая подвижность дырок. В сильном электрическом поле, по-видимому, происходит стабилизация полярных полимерных молекул с образованием

долгоживущих структурных ловушек. Это определяет уменьшение подвижности в сильном электрическом поле.

Система ПММА – ТФА (0,3 мол. %) – ХА (0,3 мол. %) является единственной, в которой наблюдается движение дырок через пленку при комнатной температуре. На рис. 1, а' показаны импульсы напряжения от движения дырок. В данном случае амплитуда импульсов увеличивается, а время пролета уменьшается с ростом приложенного электрического поля. Из рис. 1, б' следует, что $1/\tau_{\text{п}}$ линейно зависит от v , что дает возможность

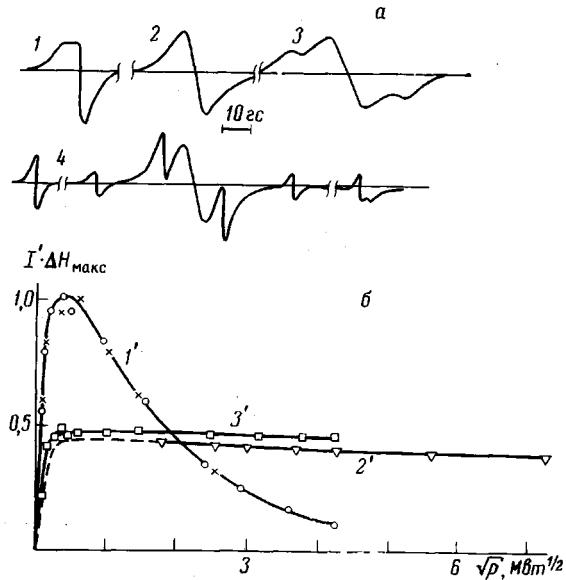


Рис. 2. Спектры ЭПР при освещении пленок (а) и зависимость интенсивности спектров от СВЧ-мощности p (б):

а: 1 – ПММА – ХА и ПММА – ТФА – ХА при любом значении p и при $p < 0,3$ соответственно; 2 – ПММА – ТФА – ХА при $4 < p < 20$ и ПММА – ТФА при освещении при 20° ; 3 – ПММА – ТФА – ХА при $p > 30$ Мет; 4 – ПММА – ТФА при освещении при -196° ; б: 1' – соответствует спектру 1, 2', 3' – спектру 2 для пленки ПММА – ХА и ТХА и ПММА – ТФА соответственно

вычислить дрейфовую подвижность дырок: при 20° она равна $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$; в интервале $20\text{--}55^\circ$ – активационно зависит от температуры и $E_a = 0,18 \text{ эв}$. И в этом случае не удается наблюдать дрейф через пленку избыточных электронов.

В спектрах оптического поглощения пленок ПММА – ТФА – ХА, измеренных в диапазоне длин волн $\sim 260\text{--}800 \text{ нм}$, обнаружены только полосы поглощения исходных веществ (наложенные полосы поглощения трифениламина и хлоранила в диапазоне $\lambda = 260\text{--}340 \text{ нм}$ и хлоранила с $\lambda_{\text{макс}} = 360 \text{ нм}$) даже после увеличения содержания добавок до 1,5 мол. %. Отсюда можно сделать заключение о слабом взаимодействии введенных в матрицу добавок. Следовательно, их влияние на дрейф дырок суммируется аддитивно. Акцептор уменьшает концентрацию дырочных ловушек L по схеме (Γ) и тем самым ингибирует приведенный на схеме (B) обрыв переноса дырок по механизму (B). Таким образом, основной путь переноса дырок в трехкомпонентной системе – это перескоковый процесс по молекулам трифениламина (механизм (B)).

Дополнительные данные о реакциях взаимодействия избыточных электронов с полимерной матрицей, сведения о защитном действии акцепторов, о характере взаимодействия матрицы с введенными донором и акцептором, а также последних между собой получены при исследовании параметров рассматриваемых систем при возбуждении их полным све-

том лампы ДКСШ-1000. В композициях ПММА-ТФА и ПММА-ТФА-ХА (образцы не вакуумированы) спектр ЭПР возникал при освещении как при -196° , так и при 20° , а в системе ПММА - ХА появлялся только в результате освещения при комнатной температуре и при -196° не возникал. Совокупность спектров ЭПР, возникающих в перечисленных системах под воздействием света, приведена на рис. 2, а. Спектр 1 является единственным в композиции ПММА - ХА. Кривая насыщения спектра 1 в СВЧ-поле приведена на рис. 2, б. Спектр совпадает по форме и характеру насыщения

Концентрация ПМЦ при освещении пленок различного состава

Состав пленки	$[XA] \cdot 10^{16}$		$R_{\Delta H_{\max}} = 10 \text{ гс} \cdot 10^{16}$		$[CH_3]$ -196°
	-196°	20°	-196°	20°	
ПММА - 0,1% ХА	Нет	5	Нет	Нет	Нет
ПММА - 0,3% ХА	»	16	»	»	»
ПММА - 0,3% ТФА + + 0,3% ХА	220	90	40	18	»
ПММА - 0,3% ТФА	-	-	40	16	$1 \cdot 10^{16}$

с записанным при -196° спектром анион-радикала XA^- , возникающего при введении акцептора хлоранила в контакт со щелочью из-за переноса электрона с иона OH^- на ХА. Приведенный спектр характерен также для ион-радикальных солей на основе хлоранила [5], идентифицирован как принадлежащий XA^- , и в твердой фазе имеет одинаковую форму при -196° и 20° . В системе ПММА - ТФА - ХА (по 0,3 мол. %) обнаруживаемый после освещения спектр обусловлен несколькими радикалами.

При низких уровнях мощности ($p < 1 \text{ Мет}$) преобладает спектр анион-радикала XA^- (спектр 1, рис. 2, а, насыщение - по кривой 1', рис. 2, б); при $p > 9 \text{ Мет}$ доминирует одиночная линия с $\Delta H_{\max} = 10 \text{ гс}$ (рис. 2, а, кривая 2'), а при $p > 30 \text{ Мет}$ на крыльях проявляется дополнительный спектр (рис. 2, а, кривая 3'). В трехкомпонентной системе вид спектра не зависит от температуры освещения: освещение при -196° образцов ПММА - ТФА (0,3 мол. %) приводит к возникновению сложного спектра 4 (рис. 2, а), включающего дублет от радикалов HCO ($a^H = 135 \text{ гс}$), квартет от CH_3 ($a^H = 23 \text{ гс}$) и одиночную линию с $\Delta H_{\max} = 10 \text{ гс}$. Одиночная линия остается единственной и совпадающей со спектром 2 (рис. 2, а) после снижения концентрации радикалов CH_3 непрерывным повышением температуры образцов до -123° . Одиночная линия является единственной в том случае, когда образцы были подвергнуты освещению при 20° . Как видно из рис. 2, б, характер насыщения этой линии совпадает с обнаруживаемым в диапазоне $30 > p > 9 \text{ Мет}$ в трехкомпонентной системе. Следовательно, в трехкомпонентной системе и композициях ПММА - ТФА за одиночную линию с $\Delta H_{\max} = 10 \text{ гс}$ ответственны парамагнитные частицы одинаковой природы.

В таблице приведена концентрация парамагнитных центров, возникающих в результате 2 мин. воздействия полным светом лампы ДКСШ-1000 на пленки различного состава, помещенные в ампулы из молибденового стекла, пропускающего свет $\lambda > 290 \text{ нм}$. Из приведенных в таблице данных следует, что концентрация анион-радикалов, образующихся при освещении пленок ПММА - ХА, пропорциональна количеству введенного в пленку акцептора, дополнительное введение в состав композиции молекул ТФА приводит к увеличению выхода XA^- в ~6 раз и обуславливает их эффективное образование при -196° . Хорошо известно [6], что полиметилметакрилат подвергается разрушению в присутствии трифениламина под воз-

действием видимого света, о чем свидетельствует приведенное в таблице образование CH_3 . Из данных таблицы следует, что введение в состав пленки акцептора защищает полимер от разрушения. На рис. 3, а приведены спектры оптического поглощения пленки исходного ПММА с добавкой 0,03

и 0,3 мол. % ХА и спиртового раствора хлоранила. Видно, что за оптическое поглощение пленок ПММА – ХА при $\lambda > 290 \text{ нм}$ ответствен только акцептор.

Отсутствие эффекта воздействия света на композиции ПММА – ХА при -196° и наличие эффекта

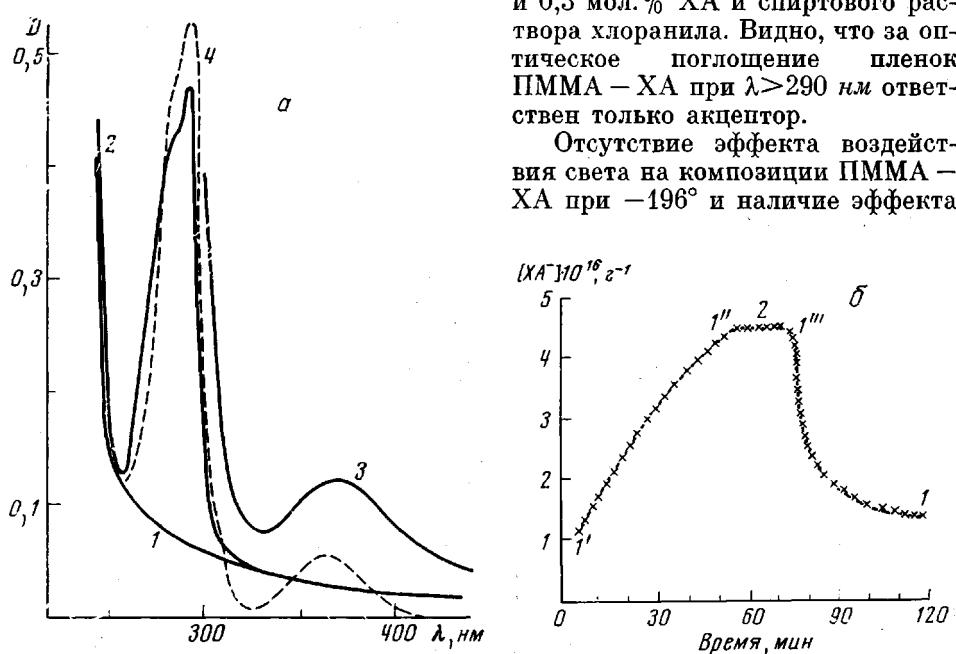
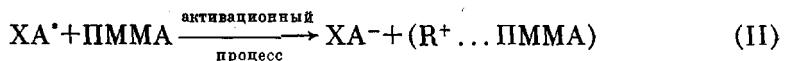


Рис. 3. Спектры оптического поглощения исходных пленок ПММА (1), пленок ПММА с содержанием $\text{XA} = 0,03$ (2), 0,3 мол. % (3) и спиртового раствора хлоранила (4) (а) и зависимость $[\text{XA}^-]$ в вакуумированных пленках ПММА – ХА от продолжительности освещения (б):

$1'$, $1''$ — освещение; $1''$, $1'''$ — выдерживание в темноте; $1''', 1$ — в атмосфере воздуха

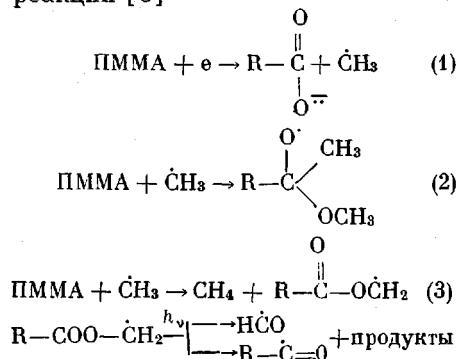
при 20° свидетельствует об активационном характере взаимодействия. Известно [7], что возбужденные молекулы отрывают атом водорода от углеводородов, спиртов и т. д. и что эта реакция имеет активационный характер. Можно предположить, что и в рассматриваемой системе анион-радикалы XA^- возникают по реакциям



В образцах, освещенных на воздухе (таблица), после конца освещения концентрация анион-радикалов XA^- не меняется, если измерение проводили при -196° , но при 20° снижается по первому порядку с постоянной времени $\tau = 3,5$ мин. как в пленках ПММА – ХА, так и в системе ПММА – ТФА – ХА. Остаточная фоновая концентрация XA^- в этих пленках составляет (~ 1 и ~ 3) $\cdot 10^{16} \text{ г}^{-1}$ соответственно и возрастает при повторных засветках образцов. Это снижение обусловлено взаимодействием XA^- с воздухом, поскольку в вакуумированных образцах после окончания освещения концентрация анион-радикалов не изменяется и при 20° (рис. 3, б). Установлено, что в вакуумированных образцах их заметная гибель наступает при 80° .

Ранее [6] было предложено два возможных механизма фотолиза ПММА в присутствии трифениламина. Первый — двухквантовое возбуждение мо-

лекул ТФА и последующая, приводящая к распаду ПММА передача возбуждения полимеру. Второй — двухквантовая фотоионизация добавки [8] и последующее присоединение электрона к ПММА. В соответствии с первым механизмом показанная выше защитная роль добавки хлоранила заключается в акцептировании возбуждения и последующем протекании реакции (II). Однако в этом случае трудно ожидать, что при введении трифениламина будет возрастать выход XA^- , образующегося и при прямом поглощении света в отсутствие трифениламина. Кроме этого, реакция (II) имеет активационный характер и концентрация анион-радикалов XA^- , даже если их образование обусловлено захватом возбуждения от трифениламина, должна возрастать при повышении температуры взаимодействия, а не снижаться, как это имеет место на опыте (таблица). Следовательно, под влиянием света происходит двухквантовая фотоионизация ТФА и последующее диссоциативное присоединение электрона к ПММА, обусловливающее серию реакций [6]



Задачная роль хлоранила заключается в захвате электрона добавкой и образования анион-радикала XA^- .

В таблице показано, что радикалы, ответственные за одиночную линию $\Delta H_{\max}=10 \text{ гс}$, возникают в равных количествах в результате освещения при -196° как в системе ПММА — ХА — ТФА, так и в системе ПММА — ТФА. Различия проявляются после повышения температуры до комнатной подвергнутых освещению образцов. На рис. 4, а показано постепенное снижение концентрации радикалов в трехкомпонентной системе (кривая 2) (линия сохраняет ширину 10 гс и приведенный на рис. 2, б характер насыщения), а в композиции ПММА — ТФА концентрация радикалов сначала резко возрастает в течение 2 мин, а затем убывает, и после 6 мин. выдерживания при комнатной температуре приобретает ход, совпадающий с соответствующим ходом в трехкомпонентной системе. В двухкомпонентной системе кривые насыщения в СВЧ-поле, форма и ширина спектра, возникающего после 2 и 6 мин. выдерживания образцов при 20° , соответствуют кривым 1 и 2 (рис. 4, б). Разностный спектр представляет собой асимметричную линию с $\Delta H_{\max}=13 \text{ гс}$, ненасыщающуюся при увеличении СВЧ-мощности (кривая 3, рис. 4, б). Среди приведенного набора радикалов, возникающих при фотолизе ПММА, наиболее вероятно, что ненасыщающаяся асимметричная линия соответствует локализации электрона на кислороде. За эту линию может отвечать радикал, возникаю-

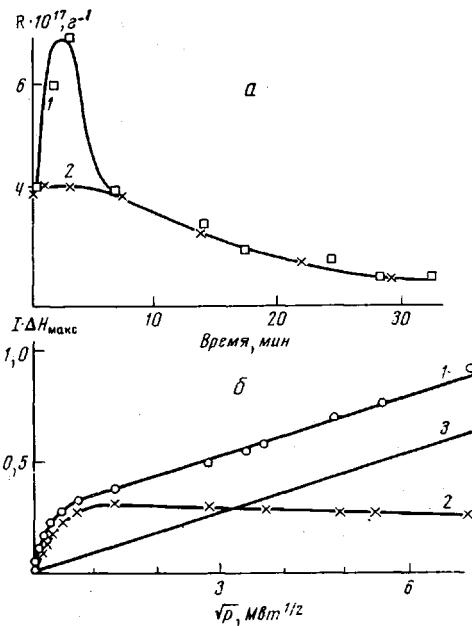


Рис. 4. а — Изменение концентрации радикалов в темноте в предварительно освещенных при -196° пленках ПММА — ТФА (1) и ПММА — ТФА — ХА (2); б — зависимость $I'\Delta H_{\max}=f(p)$. Пояснения см. текст

щий в результате выброса электрона из ловушки-аниона (1). Радикал 2 не может возникнуть при 20° , так как CH_3 гибнет при температурах ниже -123°). Заметное насыщение линии $\Delta H_{\max}=10 \text{ гс}$ при низких уровнях мощности делает затруднительным ее отнесение к радикалу с неспаренным электроном на кислороде. Возможно, за эту линию ответственны радикалы $\dot{\text{R}}-\dot{\text{C}}=\text{O}$.

Таким образом, проведенный анализ взаимодействий методом ЭПР дает основание для утверждения, что избыточные электроны захватываются полимером по механизму диссоциативного присоединения в отсутствие акцепторов и акцептором в системе ПММА—ХА. Для ПММА характерно сильное взаимодействие с введенным хлоранилом, следствием которого является эффективное образование под воздействием света состояний $\text{XA}^-+(\text{R}^+ \dots \text{ПММА})$ и их наличие в низкой концентрации в темновых условиях.

Авторы выражают благодарность С. Э. Вайсбергу и В. П. Сичкарю за обсуждение результатов и предоставление образцов.

Институт электрохимии АН СССР

Поступила в редакцию
10 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, «Химия», 1965.
2. С. Э. Вайсберг, В кн. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 376.
3. Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников, «Наука», 1971.
4. W. Mehl, N. E. Wolf, J. Phys. Chem. Solids, 25, 1221, 1964.
5. R. Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, N. Y., 1969, p. 267, 304.
6. В. Г. Виноградов, В. Н. Шелимов, Н. В. Фок, Химия высоких энергий, 2, 136, 1968.
7. М. Г. Кузьмин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 14, 362, 1974.
8. В. А. Кондратьев, Х. С. Багдасарьян, Химия высоких энергий, 2, 10, 1968.