

УДК 541.64 : 537.3

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИТОЛАНОВ
И ПОЛИДИФЕНИЛБУТАДИНА И ИХ СВЯЗЬ
С НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ**

**Фомин А. М., Мисин В. М., Беркович Л. А.,
Черкашин М. И.**

Методом токов, ограниченных пространственным зарядом, изучены термический полимер толана, а также полимеры толана и дифенилбутадина, полученные в присутствии анионных инициаторов. Найдены величины энергий активации проводимости, подвижность и концентрация носителей заряда, плотность и глубина ловушек. Показано существование в полимерах с системой сопряжения ловушек, группирующихся около основного уровня захвата.

Изучение электрофизических свойств полимеров с системой сопряжения (ПСС) встречает большие трудности ввиду сильного влияния примесей на их электрические свойства. Дефекты структуры приводят к образованию уровней захвата, существенно влияющих на электропроводность. Поэтому исследование полимеров методом токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), целесообразно, поскольку режим ТОПЗ чувствителен к таким параметрам диэлектрика, как энергия активации проводимости, подвижность и концентрация носителей заряда, плотность уровней захвата (ловушек) и их возможное распределение по энергиям. Метод ТОПЗ с успехом применяют для исследования неорганических полупроводников и диэлектриков [1—3]. В то же время известно значительно меньшее число работ по изучению этим методом органических соединений, в особенности полимеров [4, 5].

Цель данной работы — определение ряда электрофизических параметров и возможной их связи со структурой ПСС.

Объектами исследования служили полимеры дифенилбутадина (ПДФБА) и толана (ПТА), полученные в присутствии анионных инициаторов, а также термический политолан (ПТТ-300) [6, 7]. Молекулярные массы полимеров равны 2190, 880 и 960 соответственно. Темновые измерения ТОПЗ электрометром «Teralin III» проводили в измерительной ячейке с сопротивлением изоляции $R_0 = 10^{16}$ ом. Точность термостатирования измерительной ячейки $\pm 0,3^\circ$, относительная погрешность измерения тока 6%. Образцы готовили в виде сэндвич-ячеек на металлических подложках из посеребренной латуни. Катодом служил слой In, полученный испарением при $5 \cdot 10^{-5}$ тор. Для приготовления пленки в кювету, содержащую подложку и навеску полимера, перемораживали бензол ч.д.а., который затем выпаривали при $5 \cdot 10^{-2}$ тор. Площадь образцов 0,57 см², толщину образцов определяли прибором ВТ-30Н. Контроль толщины проводили путем измерения емкости образцов C на частоте 1 кГц прецизионным мостом Р-5004. Погрешность измерения толщины не превышала 7%.

Образцы между измерениями разряжали путем замыкания в течение 2—3 суток, поскольку после снятия приложенного напряжения в образцах всегда обнаруживался остаточный заряд.

Для наблюдения медленно спадающих токов разрядки образец заряжали от стабилизированного источника в течение 30 мин. После зарядки образец подключали к входу электрометрического усилителя и проводили запись разрядного тока. Процесс зарядки — разрядки образца проходил при постоянной температуре. Время разряда изоляции ячейки и соединительных проводов составляло ~10 сек. (до величины 10^{-14} а).

Влияние вакуумирования на электрические свойства исследованных ПСС показано на рис. 1 для ПТА. Подобные зависимости могут быть объяснены десорбцией кислорода и воды. Поэтому хранение образцов и все измерения проводили при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ тор.

Температурные зависимости удельной проводимости σ для исследованных ПСС изображены на рис. 2. Экспериментальные точки в координатах $\lg \sigma - 10^3/T$ хорошо укладываются на прямые линии, описываемые выражением

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right), \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, E_a — термическая энергия активации проводимости.

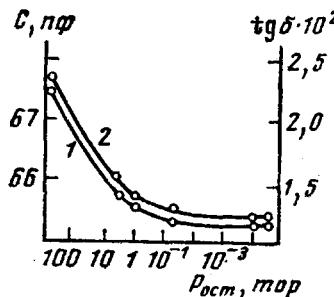


Рис. 1. Влияние степени откачки на емкость образца C (1) и тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (2) для образца ПТА

Выражение (1) справедливо для модели активированных перескоков, описывающей механизм проводимости в ПСС как переход носителей заряда через межмолекулярные потенциальные барьеры [8, 9]. Результаты расчета E_a для образцов различной толщины при различных напряжениях приведены в таблице.

Электрофизические константы для полисопряженных систем

Полимер	$\mu \cdot 10^4, \text{ см}^2/\text{в.сек}$	$\theta \cdot 10^6$	$n_0, \text{ см}^{-3}$	$N_t \cdot 10^{-18}, \text{ см}^{-3}$	$E_f, \text{ эВ}$	$E_a, \text{ эВ}$	$\sigma_{teor} \cdot 10^{16}, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
ПТА	0,65	0,35	$2,1 \cdot 10^7$	1,4	0,75	1,18	2,1
ПТТ-300	5,0	5,0	$5 \cdot 10^6$	1,1	0,65	0,84	4,0
ПДФБА	-	-	-	0,12	-	0,74	-

На рис. 3 изображены в двойных логарифмических координатах вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов ПТА различной толщины. Для образца с максимальной толщиной $d=78 \text{ мкм}$ поведение ВАХ во всем диапазоне приложенных напряжений $V=1-500 \text{ в}$ подчиняется закону Ома. С уменьшением толщины образца до 70 мкм при достижении 100 в на ВАХ омический участок сменяется квадратичным. ВАХ для образца с $d=27 \text{ мкм}$ состоит из нескольких участков: омического, квадратичного с последующим резким возрастанием тока, переходящим впоследствии в квадратичную зависимость. Необходимо отметить, что ВАХ ПТА имеют вид, характерный для ТОПЗ в диэлектрике с дискретным уровнем захвата [10-12]. Действительно, возрастание тока на начальных омических участках ВАХ можно объяснить, как и для антрацена, увеличением числа термически равновесных носителей тока. Переход омического участка ВАХ в квадратичный вызван возрастанием числа неравновесных инжектиро-

занных носителей. Последующее резкое возрастание тока обусловлено заполнением ловушек. При дальнейшем увеличении напряжения на ВАХ для ПТА появляется квадратичный участок, соответствующий закону Мотта — Герни для диэлектрика без ловушек, поскольку при заполнении ловушек явления захвата не влияют на проводимость [3, 13]. Можно заключить, что на омическом и последующим за ним квадратичном участках

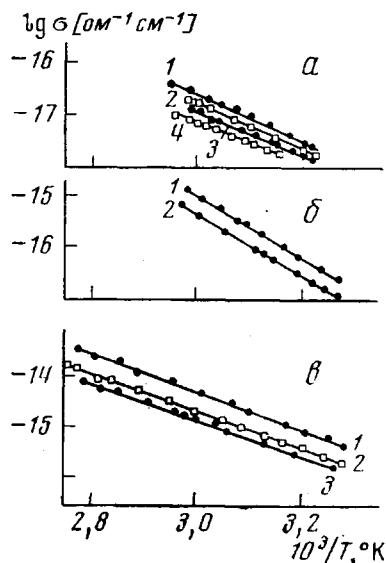


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость проводимости от температуры для полимеров ПТТ-300 (а), ПТА (б) и ПДФБА (в)

а: 1 — 300, 2 — 200, 3 — 100, 4 — 150 в (E = 0,84 эв); б: 1 — 20 и 2 — 10 в (E = 1,18 эв); в: 1 — 1, 2 — 10 и 3 — 5 в (E = 0,74 эв)

Рис. 3. Вольт-амперные характеристики для образцов ПТА толщиной 27 (1—3), 70 (4) и 78 мкм (5), снятые при 37 (1), 52 (2), 44 (3) и 26° (4, 5)

ВАХ для ПТА (режим ТОПЗ) степень заполнения ловушек Θ невелика ($\Theta \ll 1$), и энергетический уровень ловушек E_t расположен выше равновесного уровня Ферми [14].

ВАХ в режиме ТОПЗ имеет вид [13]

$$J = 10^{-13} \Theta \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3}, \quad (2)$$

где μ — подвижность носителей тока (в данном случае электронов), ε — относительная диэлектрическая проницаемость, J — плотность тока.

При полном заполнении ловушек $\Theta \approx 1$ и тогда, по величинам токов на квадратичных участках ВАХ, соответствующих режиму ТОПЗ и полному заполнению ловушек, можно найти Θ и μ . По величине напряжения V_x , соответствующего на ВАХ переходу от омического участка к квадратичному можно найти концентрацию равновесных носителей тока n_0 [12]

$$n_0 = \frac{10^{-12} \Theta \varepsilon V_x}{4 \pi e d^2}, \quad (3)$$

где e — заряд электрона.

Согласно [10, 12], величину концентрации моноэнергетических ловушек можно определить по значению напряжения V_t , при котором на ВАХ квадратичный участок сменяется резким, почти вертикальным ростом тока

$$N_t = \frac{10^{-12} e V_t}{4\pi e d^2} \quad (4)$$

Энергию дискретного уровня захвата E_t можно вычислить согласно [3] как

$$E_t = kT \ln \frac{N_c}{\Theta g N_t}, \quad (5)$$

где N_c — концентрация состояний в зоне проводимости, g — коэффициент спинового вырождения для ловушек (обычно $g=2$).

Результаты расчетов электрофизических параметров для ПТА при 44° приведены в таблице. Были использованы значения $N_c=10^{19} \text{ см}^{-3}$ [9], $d=27 \text{ мкм}$, $e=3,44$ (по измерениям на частоте 1 кГц). Можно отметить, что теоретическое значение собственной проводимости $\sigma_{\text{теор}}=en_0\mu$ (таблица), рассчитанное для омического участка ВАХ при 44° и $V=20 \text{ в}$, оказалось в хорошем соответствии с экспериментально полученной величиной $\sigma_{\text{эксп}}=1 \cdot 10^{-16} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (рис. 2).

Для образцов ПТТ-300 наблюдали ВАХ, также состоящие из квадратичного участка, переходящего в резкое возрастание тока. После снятия напряжения обнаруживался разрядный ток, существенно зависящий от температуры. Поэтому омический участок наблюдался при 18° только после предварительной выдержки в замкнутом состоянии в течение 10 суток. Наличие на ВАХ квадратичного участка указывает на присутствие в образце ПТТ-300 дискретного уровня ловушек с концентрацией N_t .

Расчет электрофизических параметров для ПТТ-300 (таблица) был проведен так же, как для ПТА. При расчете использовали значения $d=18 \text{ мкм}$, $e=2,26$, $V_x=0,3 \text{ в}$; $V_t=45 \text{ в}$, $N_c=10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Поскольку на ВАХ ПТТ-300 и ПДФБА «безловушечный» квадратичный участок не наблюдался вплоть до 10^{-5} а , то оценка величин Θ и μ была проведена для этого значения тока, как соответствующего нижней границе предполагаемого квадратичного участка. Значение проводимости $\sigma_{\text{теор}}$ для ПТТ-300 отличается от величины $\sigma=5 \cdot 10^{-19} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, полученной при экстраполяции зависимости $\lg \sigma - 10^3/T$ (рис. 2, а) к 18° , по-видимому, вследствие присутствия в ловушках остаточного заряда от проведенных ранее экспериментов.

ВАХ образцов ПДФБА в диапазоне температур $20-100^\circ$ состоит из участка, где $I \sim V^2$, с последующим участком резкого возрастания тока. Подобно описанному выше была определена величина N_t по типичной ВАХ (таблица) (для 24° , $d=110 \text{ мкм}$, $e=3$, $V_t=100 \text{ в}$).

Для получения дополнительной информации об электрофизических свойствах ПСС исследовали разрядные токи $I_{\text{разр}}$ при различных температурах. На рис. 4 приведены типичные величины $I_{\text{разр}}$ только для ПТТ-300, поскольку для ПТА и ПДФБА наблюдаются зависимости аналогичного вида. В координатах $\lg I_{\text{разр}} \sim \lg t$ (t — время, сек.) экспериментальные точки хорошо укладываются на отрезки прямых и, следовательно, спад тока описывается зависимостью

$$I = At^{-n}, \quad (6)$$

где n характеризует скорость спада разрядного тока.

Отсутствие экспоненциального спада не позволяет объяснить полученные результаты процессом разряда образца как конденсатора. Можно отметить, что величина $I_{\text{разр}}$ более тонкого образца ($d=18 \text{ мкм}$) на 2 порядка больше, хотя этот образец заряжался при напряжении 10 в, а образец с $d=34 \text{ мкм}$ — при 100 в. Причиной такого различия может быть то, что образец ПТТ-300 ($d=34 \text{ мкм}$) заряжался при напряжении, соответ-

ствующем на ВАХ этого образца омическому участку, а для образца с $d=18 \text{ мкм}$ — началу резкого возрастания тока. Об этом могут свидетельствовать также различные времена спада $I_{\text{разр}}$ до 10^{-13} а (рис. 4): 100—300 сек. (кривые 5—8) и 10^6 — 10^8 сек. (экстраполяция для прямых 1—4) соответственно.

Эти результаты, а также оценка величины Θ позволяют заключить, что резкое возрастание тока на ВАХ вызвано заполнением ловушек. Таким образом, значение $I_{\text{разр}}$ образца, заряженного в этом режиме, обусловлено в основном эмиссией из ловушек.

На рис. 5 приведены зависимости $\lg I_{\text{разр}} - 10^3/T$, полученные для фиксированных моментов времени. По наклону прямых, на которые хорошо

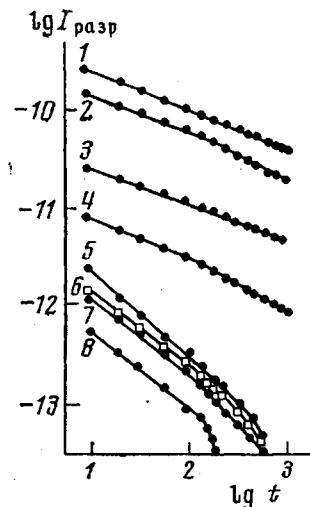


Рис. 4

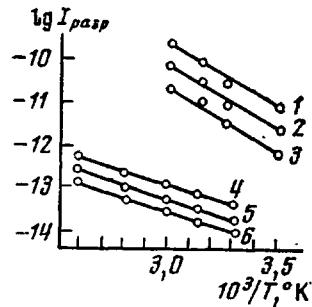


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость тока разрядки ($I, \text{ а}$) от времени (сек.) для образцов ПТТ-300 толщиной 18 (1—4) и 34 мкм (5—8) при 58 (1), 44 (2), 36 (3), 18 (4), 76 (5), 64 (6), 51 (7) и 27° (8) и напряжении $V=10$ (1—4) и 100 в (5—8)

Рис. 5. Зависимость тока разрядки от температуры для ПТТ-300 ($E=0,73$ эв) (1—3) и ПДФБА ($E=0,33$ эв) (4—6) при фиксированных моментах времени: 10 (1), 100 (2, 5), 1000 (3), 30 (4) и 200 сек. (6)

ложатся экспериментальные точки, были определены энергии активации для различных ПСС. Величины энергии активации совпадают для каждого момента времени, что может служить дополнительным свидетельством принятой нами модели моноэнергетических ловушек, для которой энергия активации температурной зависимости $I_{\text{разр}}$ должна совпадать с глубиной ловушек E . Действительно, полученная энергия активации для ПТТ-300 0,73 эв (рис. 5) удовлетворительно совпадает с величиной $E_r=0,65$ эв, полученной нами независимо методом стационарного ТОПЗ.

Необходимо отметить, что вопрос о физической природе уровней захвата в ПСС остается открытым. Поэтому представляется интересным со-поставление полученных выше результатов (по измерениям ТОПЗ) с представлениями о межмолекулярном взаимодействии и надмолекулярной организации, развитыми для полисопряженных систем [15].

Методом электронной микроскопии было показано, что структура ПСС включает π -комплексные ассоциаты макромолекул и состоящие из них более рыхлые вторичные структуры размером 300—700 нм, беспорядочно расположенные среди слабо ассоциированных макромолекул ПСС.

На основании приведенных в работе [15] микрофотографий проведена оценка концентрации надмолекулярных образований для термического

политолана. При расчете учитывались только первичные ассоциаты макромолекул. Расчет заключался в непосредственном счете числа отпечатков этих образований на микрофотографии, после чего определялась концентрация этих отпечатков на 1 см^2 . Из предположения о равномерном распределении надмолекулярных структур по объему образца была подсчитана их объемная концентрация $N_v = 6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Эта величина находится в хорошем согласии с полученной для ПТТ методом стационарного ТОПЗ концентрацией ловушек $N_t = 1,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Исходя из изложенного было, высказано предположение, что наличие уровней захвата в исследованных ПСС связано с существованием надмолекулярных образований, наблюдаемых методом электронной микроскопии.

Следует подчеркнуть, что в данном случае получена корреляция только между дискретными уровнями глубоких ловушек и достаточно устойчивыми первичными надмолекулярными образованиями.

Считаем своим приятным долгом принести искреннюю благодарность А. И. Маклакову, Л. С. Любченко и М. Г. Чаусеру за участие в обсуждении результатов и ценные советы.

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина
Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
20 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Т. Коломиец, Э. А. Лебедев, Физика и техника полупроводников, 1967, 815.
2. В. П. Панов, Ф. И. Вергунас, Ф. Ф. Гаврилов, Изв. вузов, Физика, 7, 76, 1968.
3. М. Ламперт, П. Марк, Инжекционные токи в твердых телах, «Мир», 1973.
4. A. Szymanski, Acta Phys. Polon., 34, 201, 1968.
5. M. Kryszewski, A. Szymanski, J. Polymer Sci., D4, 245, 1970.
6. В. М. Мисин, П. П. Кисилица, Н. И. Болондаева, М. И. Черкашин, Высокомолек. соед., A18, 1726, 1976.
7. П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1959.
8. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968.
9. А. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, А. Ф. Лунин, С. А. Низова, Органические полимерные полупроводники, «Химия», 1971.
10. M. A. Lampert, Phys. Rev., 103, 1848, 1956.
11. М. И. Гугешвили, И. А. Елизуашвили, Г. А. Накашидзе, А. Д. Розенштейн, Электрохимия, 3, 339, 1967.
12. S. Matsumoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 997, 1965.
13. A. Rose, Phys. Rev., 97, 1538, 1955.
14. А. Г. Гольдман, Г. А. Жолкевич, Стимулированные токи и электролюминесценция, «Наукова думка», 1972.
15. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, С. И. Передереева, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 2416.