

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

1978

№ 7

УДК 541.64:535

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРЕТОВ

Перельгина Т. К., Текучева И. А.

Изучена структура энергетических зон пленок ПТФЭ различной толщины в зависимости от способов электретирования в видимой и УФ-областях спектра. С помощью специальных методов проведено исследование характера электронных переходов под действием световой волны, а также ширины запрещенной зоны ПТФЭ. Трактовка полученных результатов осуществляется, исходя из представлений зонной теории физики твердого тела.

Стабильное электретное состояние в нейтральных полимерных органических пленках создается благодаря инжекции зарядов из разрядного промежутка в поверхностные слои и локализации их в центрах захвата [1–3]. Следовательно, процесс электретирования должен привести к возмущению энергетического состояния электронного облака атомов и молекул, т. е. к изменению энергетических зон. Однако этому вопросу до сих пор в литературе уделяется мало внимания [4, 5].

В данной работе изучена структура энергетических зон пленок нейтрального диэлектрика — ПТФЭ (ГОСТ 10536-63) различной толщины в зависимости от способов электретирования в интервале, соответствующем видимой и УФ-областям спектра, согласно методике [4]. С помощью специальных методов проведено исследование характера электронных переходов под действием световой волны, а также ширины запрещенной зоны ПТФЭ. Трактовка полученных результатов осуществляется, исходя из представлений зонной теории твердого тела [3, 6].

Термоэлектретирование образцов проводили в поляризующей ячейке по системе трехслойного конденсатора в следующем режиме: напряжение поляризации 5 кВ, температура поляризации 140°, время выдержки при указанной температуре в электрическом поле 1 час, время охлаждения без снятия поля 1,5 часа.

Электреты в плазме газового разряда получали при следующих параметрах технологического цикла: рабочее давление 10^{-2} тор, разрядный ток 1 мА, длительность импульса 0,6 мсек, частота следования импульсов 1200 Гц, амплитуда положительного импульса 800 В.

На рис. 1 представлены спектры пропускания $T(\lambda)$ исходных и электретированных пленок ПТФЭ различной толщины. Спектры снимали сразу после приготовления образцов. Сравнение спектров показывает, что наиболее сильное поглощение в близкой ИК-области (780–1000 нм) наблюдается у термоэлектретов при одинаковом положении полос поглощения для образцов, приготовленных различным способом. В УФ-области поглощение увеличивается примерно одинаково для образцов, полученных термоэлектретированием и в плазме газового разряда. Расширение полосы прозрачности в спектрах термоэлектретов в области прозрачности (280–480 нм) и сужение ее в спектрах электретов, изготовленных в плазме газового разряда, по-видимому, свидетельствует об изменениях электронных состояний, связанных с внедрением электронов на локальные уровни разрешенных полос в запрещенной зоне пленок ПТФЭ при электретировании.

Изменение толщины пленок приводит к следующим закономерностям в наблюдаемых спектрах. По мере увеличения толщины неэлектретированного образца наблюдаются систематические изменения длинноволнового края коротковолновой по-

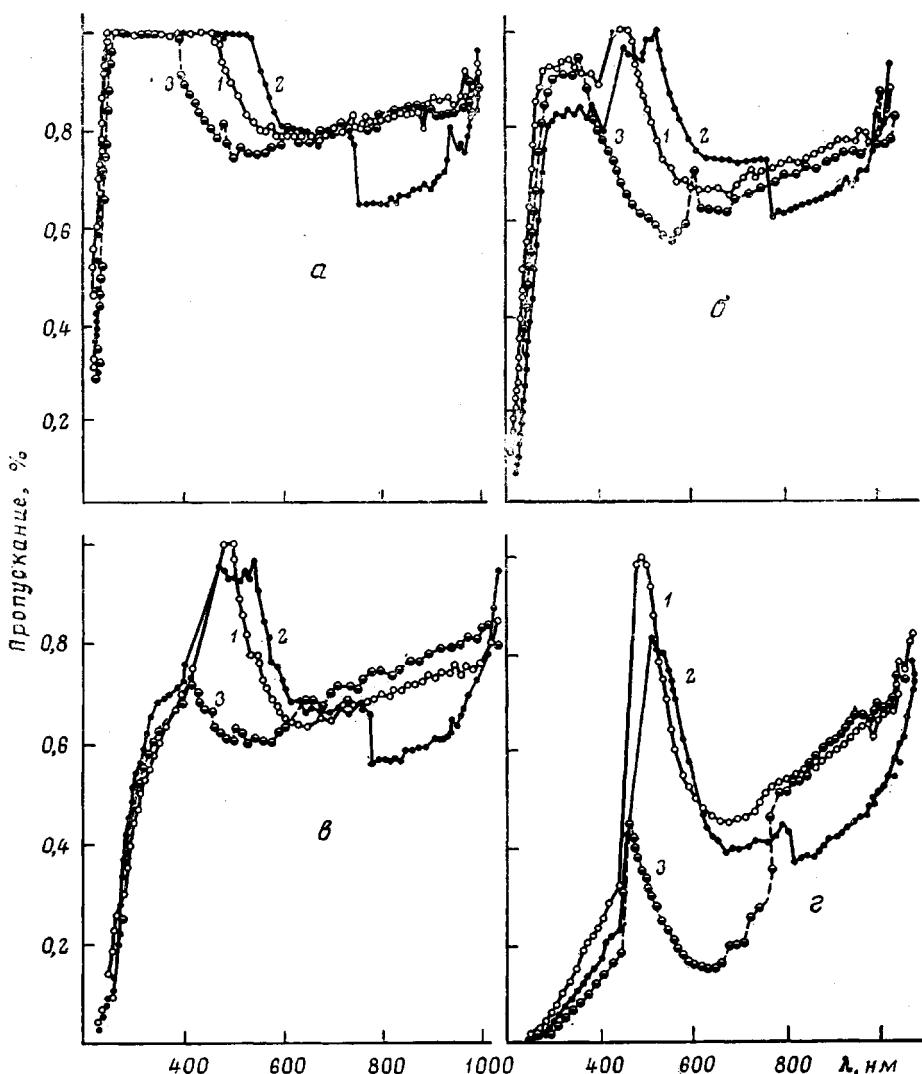


Рис. 1. Спектры пропускания пленок ПТФЭ толщиной 6 (а), 14 (б), 20 (в) и 40 мкм (г): 1 — исходная, 2 — термоэлектретированная и 3 — электретированная пленка в плазме газового разряда

лосы поглощения — изменяется наклон коротковолновой части, крутизна становится меньшей. Если для пленок толщиной 6 мкм край расположен в области 220—250 нм, то для пленок толщиной 40 мкм он занимает область 220—430 нм. При этом прослеживается образование нового края поглощения в области 430—480 нм. Одновременно при переходе от тонких слоев ПТФЭ к толстым происходит уменьшение области прозрачности.

Как видно из рис. 1, электретирование пленок при повышенной температуре приводит к красному смещению длинноволнового края полосы поглощения, причем наиболее значительному для толстых пленок.

Наблюдаемое расширение полос поглощения при увеличении толщины пленки, по-видимому, связано с перекрытием энергетических уровней соседних молекулярных слоев полимера и превращением их в энергетические полосы. Этот эффект не противоречит квантовомеханическим представлениям относительно влияния электрических и магнитных полей соседних атомов на энергетическое состояние электронов.

Значительные изменения в спектрах пропускания происходят также и в области больших длин волн (620–780 нм), где наблюдается довольно широкая полоса поглощения. Этот участок, по всей вероятности, является областью перекрытия двух полос поглощения, расположенных от нее слева и справа. Сравнение спектров пропускания для незелектретированных пленок (рис. 1, а — г) показывает, что по мере увеличения толщины пленок имеется тенденция к увеличению поглощения в этой области спектра. Наиболее интенсивно поглощение растет с толщиной в области длин волн от 480 до 750 нм. Действительно, здесь минимум пропускания изменяется от 0,8 для пленок толщиной 6 мкм до 0,45 для пленок, толщина которых составляет 40 мкм. Видно, что общая ширина этих полос при увеличении толщины пленок остается неизменной.

Исследование влияния процесса электретирования на характер электронных состояний показывает, что способ электретирования оказывает существенное влияние на изменения в спектрах пропускания. Действительно, для термоэлектретированных образцов характерным является смещение коротковолнового края наблюдаемой в видимой области широкой полосы поглощения в область больших длин волн, в то время как для электретов, полученных в плазме газового разряда, наблюдается смещение этого края в коротковолновую область спектра. Причем следует заметить, что эти смещения весьма значительны. В длинноволновой части широкой полосы заметные изменения наблюдаются лишь для термоэлектретов.

Наличие полос поглощения в близкой ИК- и видимой областях спектра пропускания свидетельствует о внедрении электронов на локальные уровни в запрещенной зоне в процессе электретирования. В УФ-области спектра образование полос поглощения на спектрах пропускания можно объяснить возникновением глубоких донорных примесных центров в процессе электретирования пленок ПТФЭ и перестройкой энергетического состояния электронов вследствие их дрейфа под действием образованного при электретировании электрического поля.

Различие в поглощении для термоэлектретов и электретов, полученных в плазме газового разряда, связано, по-видимому, с различными структурными изменениями пленок ПТФЭ в процессе электретирования, что приводит к различному распределению электронов и занятости локальных электронных уровней как в зоне проводимости, так и в запрещенной зоне. Уменьшение пропускания в области полос основного поглощения вещества обусловлено увеличением плотности электронных локализованных состояний в запрещенной зоне как у зоны проводимости, так и у валентной зоны.

Изучение спектров пропускания электретов, полученных различными методами, показало, что поглощение в видимой области спектра, соответствующее малым энергиям активации, со временем уменьшается. В УФ-области эти изменения не выявлены. Установленные изменения спектров со временем можно объяснить процессами активации носителей зарядов с уровней, расположенных ближе к зоне проводимости, и их дальнейшей рекомбинацией.

Проведенные измерения спектров отражения показали, что отражение ничтожно мало и им при расчетах спектров пропускания пренебрегали.

Сравнительный анализ спектров пропускания в видимой и УФ-областях электретов, полученных различными способами, свидетельствует о том, что в процессе формирования электретного заряда в пленках ПТФЭ происходят структурные изменения, а также инжекция носителей заряда и их локализация в запрещенной зоне как у дна зоны проводимости, так и у потолка валентной зоны. Зависимости спектров пропускания электретов от толщины лишь подчеркивают такое положение.

На рис. 2 приведены зависимости коэффициента поглощения от энергии фотона для пленок ПТФЭ различной толщины. Экстраполяция наиболее линейного участка этих зависимостей к $\alpha=0$ позволяет определить оптическую ширину запрещенной зоны E_0' или глубину залегания локализован-

ных состояний, расположенных примерно в середине запрещенной зоны. С увеличением толщины пленок от 6 до 20 мкм значение E'_0 уменьшается и составляет $5,2 \pm 0,1$; $5,0 \pm 0,1$ и $4,6 \pm 0,1$ эВ для толщины 6, 14, 20 мкм соответственно. При дальнейшем увеличении толщины пленок величина E'_0 изменяется незначительно, что и следует ожидать. Аналогичные значения E'_0 были получены методом экстраполяции крутого участка кривых про-

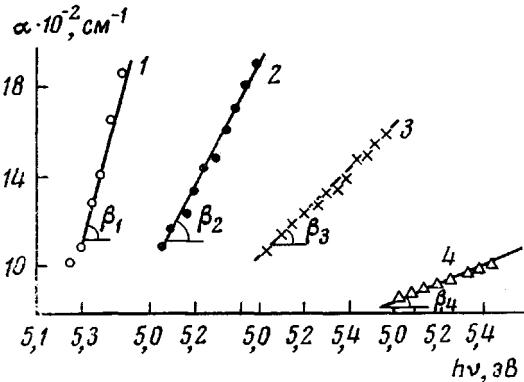


Рис. 2. Зависимости натурального коэффициента поглощения α от энергии фотонов пленок ПТФЭ толщиной 6 (1), 14 (2), 20 (3) и 40 мкм (4)

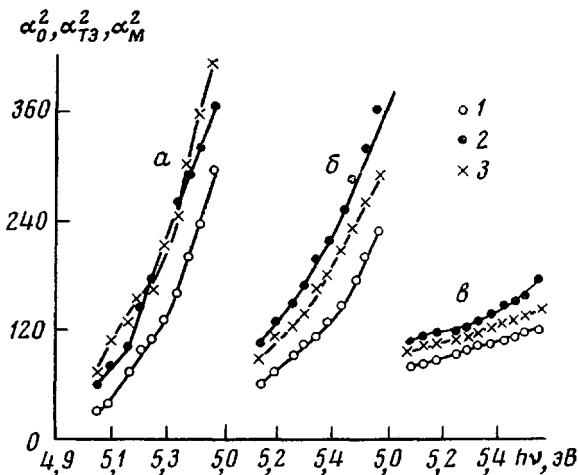


Рис. 3. Зависимости квадрата натурального коэффициента поглощения α^2 от энергии фотонов пленок ПТФЭ толщиной: 6 (а), 14 (б) и 40 мкм (с) (обозначения см. рис. 1)

пускания (рис. 1). Выполнение линейного закона в некоторой спектральной области в зависимостях α^2 от $h\nu$, представленных на рис. 3, позволяет утверждать о возникновении прямых переходов из валентной зоны в зону проводимости. Значения E'_0 , определенные по зависимостям α^2 от $h\nu$, находятся в указанных выше пределах. Изменение наклона кривых состояний на краях валентной и свободной зон, что в свою очередь связано как с увеличением числа взаимодействующих мономолекулярных слоев по толщине образца, так и с изменением концентрации дефектов полимеризации типа разорванных связей, концевых групп CO, CO₂ и др., а также нерегулярностей в полимерной структуре.

При электретировании происходит уменьшение E'_0 . Например, для пленок толщиной 6 мкм изменение E'_0 составляет 0,15 эв при термоэлектретировании и 0,10 эв в случае электретирования в плазме газового разряда. Такое уменьшение E'_0 при электретировании объясняется увеличением дефектности структуры, связанным с появлением связей С=С и полярных групп СО, СО₂ и др., что ведет к увеличению плотности локализованных состояний на краях свободной и валентной зон. В случае термоэлектретирования дополнительное красное смещение длинноволнового края возможно вследствие поляризации дипольных концевых групп.

На основе экспериментальных данных можно предложить модель распределения плотности электронных состояний для пленок ПТФЭ до и после электретирования, представленную на рис. 4.

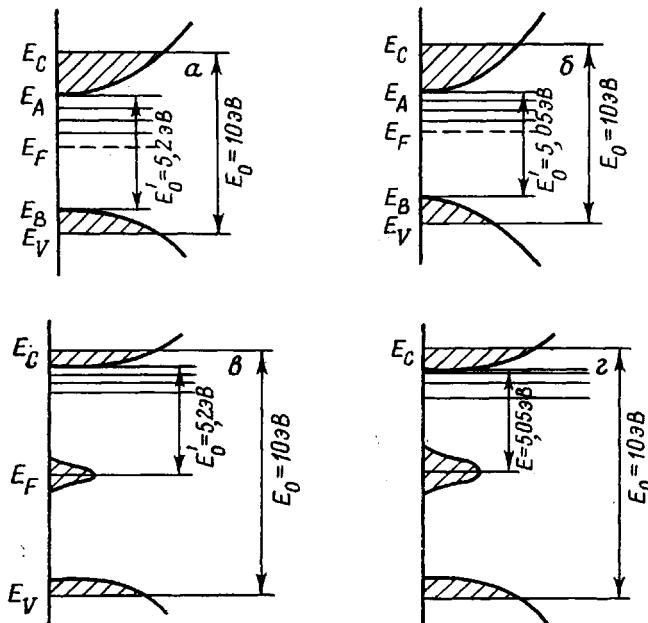


Рис. 4. Модель плотности состояний в пленках ПТФЭ до электретирования (а, в) и после электретирования (б, г)

В данной модели предполагается, что плотность электронных состояний определяется в основном эффективным потенциалом атома и его ближайших соседей — ближним порядком, а не структурой в целом — дальним порядком. E_c и E_v — значения энергий, которые отделяют область энергий, в которой электроны локализованы, от области, где они не локализованы. Перенос заряда ниже E_c и выше E_v возможен только благодаря термически активированным перескокам.

Ширина «запрещенной зоны» между заполненной 2p и свободной 3S зонами для идеальной структуры ПТФЭ по квантовомеханическим вычислениям [7] равна $E_0 = 10,07$ эв. В модели данное значение соответствует электронным переходам с потолка валентной зоны E_v на дно зоны проводимости E_c .

Второй вариант модели (рис. 4, в, г) учитывает возможную вблизи середины запрещенной зоны довольно узкую зону локализованных состояний. Такая зона возникает благодаря различным дефектам диэлектрика, как, например, оборванным связям. В процессе электретирования плотность таких состояний увеличивается.

Представления о локализованных состояниях — ловушках вблизи краев зоны проводимости и валентности зоны в органических веществах — еще

не получили должного распространения. С одной стороны, это объясняется недостаточным количеством экспериментальных данных, с другой — трудностью интерпретации имеющихся результатов, хотя о наличии локализованных состояний в запрещенной зоне аморфных и жидких полупроводников сообщается в работе [6].

Рязанский радиотехнический институт

Поступила в редакцию
11 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Sessler, J. E. West, *J. Appl. Phys.*, **43**, 922, 1972.
2. R. A. Gressel, M. M. Perlman, *J. Appl. Phys.*, **41**, 2365, 1970.
3. Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, «Мир», 1970.
4. И. А. Текучева, Т. К. Перельгина, Межвузовский сборник статей «Физика полупроводников и микроэлектроника», вып. 1, Рязань, 1975.
5. И. А. Текучева, Т. К. Перельгина, Сборник рефератов депонированных статей, Всесоюзный научно-исследовательский институт межотраслевой информации, № ВИ ДО1183, 1974.
6. H. Mott, Э. Дэвис, Электронные процессы в пекристаллических веществах, «Мир», 1974.
7. John-Han Pao, R. F. Bjorklund, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1925, 1960.

OPTICAL SPECTRA OF POLYMERIC FILM ELECTRETS

Perelygina T. K., Tekucheva I. A.

Summary

The structure of the energy bands of polytetrafluoroethylene (PTFE) films of different thickness has been studied in the visible and UV spectrum ranges as affected by the method of «electretization». The nature of electron transition under the action of a light wave and the forbidden band width of PTFE have been investigated by special methods. The obtained results are interpreted in terms of the band theory of the physics of solids.