

ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbanc, Chem. Revs, 57, 47, 1957.
2. Ф. З. Хайруллина, М. И. Бахитов, В. В. Жарков, В сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, вып. 3, 4, Казань, 1974, стр. 84.
3. Р. Г. Тигер, Л. И. Сарынина, С. Г. Энтилис, Успехи химии, 41, 1687, 1972.
4. И. И. Степанова, М. И. Бахитов, Е. В. Кузнецов, Л. Ш. Зайнутдинова, В сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, вып. 7, Казань, 1978, стр. 6.
5. В. В. Жарков, М. И. Бахитов, Е. В. Кузнецов, Ж. аналит. химии, 29, 396, 1974.
6. М. И. Бахитов, В. В. Жарков, Е. В. Кузнецов, Ф. З. Хайруллина, Изв. вузов. Химия и хим. технология, 18, 1048, 1975.
7. Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, Успехи химии, 43, 933, 1974.
8. М. Ф. Сорокин, К. А. Лялюшко, Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ, «Химия», 1971, стр. 209.

УДК 541(64+14+15)

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ И РАДИАЦИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сичкарь В. П., Тютнев А. П., Вайсберг С. Э.

Закономерностям поведения фотопроводимости и радиационной проводимости полимерных материалов посвящено много работ, в том числе и обзорного характера [1-4]. Однако работ, где на примере одного и того же полимерного материала сравниваются закономерности проводимостей, наведенных низкоэнергетическим (световым) и высокоенергетическим излучениями (γ -излучением ^{60}Co , электронным излучением и т. д.), мало [5]. Между тем исследования в этом направлении могут дать дополнительную информацию об особенностях механизмов генерации, рекомбинации и стабилизации зарядов в том и другом случае.

Были изучены зависимости установленных значений фотопроводимости σ_f , возбуждаемой светом лампы СВД-120А и ПРК-4, и радиационной проводимости σ_p , возбуждаемой γ -излучением ^{60}Co , от интенсивности излучения I , температуры T , времени после прекращения облучения t и напряженности внешнего электрического поля E . Исследования проводили на пленках ($d=10\text{--}40 \mu\text{m}$) полимида (ПМ-1), высокомолекулярного полупроводника с собственной дырочной проводимостью [6] и ПЭТФ ($d=11 \mu\text{m}$). Сравнительные исследования проводили на одних и тех же образцах, в одних и тех же условиях (вакуум $\sim 5\cdot 10^{-2}$ тор, T , E , внешнее окружение). Электроды (в том числе и полупрозрачные) наносили термическим распылением золота или алюминия в вакууме. При исследовании ПЭТФ электродами служила платиновая сетка. Для предотвращения утечки тока по поверхности образца напыляли также охранное кольцо, заземляемое в процессе измерения.

Было установлено, что для ПМ-1 зависимости σ_f и σ_p от I и температуры в процессе облучения, а также зависимости σ_f и σ_p от t (после прекращения облучения, при $T=\text{const}$) хорошо описываются моделью Роуза — Фаулера для случая непрерывного распределения ловушек по энергии в запрещенной зоне, когда основной вклад в установленныйся ток вносят свободные заряды, термически освобожденные из ловушек. При этом коэффициенты Δ_f и Δ_p , характеризующие степенные зависимости от I ($\sigma_{f,p} \approx I^{\Delta_{f,p}}$), $\Delta_f = \Delta_p = 0,91 \pm 0,02$, а коэффициенты β_f и β_p , характеризующие экспоненциальные зависимости $\sigma_{f,p}$ от температуры ($\sigma_{f,p} \sim \exp \beta_{f,p} T$), равны соответственно $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ и $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ и удовлетворительно согласуются с расчетными значениями [3] $\beta_{f,p} = \frac{43,7(1 - \Delta_{f,p}\Delta_{p,f})}{T} = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ K}$.

Однако наклоны линейных участков кривых $(\sigma_0/\sigma_t)_{\phi, p} = f(t)$, (где σ_0 и σ_t – значения электропроводности в процессе воздействия облучения и после его прекращения в момент времени t соответственно) при значениях σ_0 для светового ϕ и γ -облучения ^{60}Co p , отличающихся в $\sim 1,5$ раза, зависят от проникающей способности излучения. Согласно модели Роуза – Фаулера, наклон линейного участка определяется выражением $\frac{\sigma_0}{q\mu_0} \cdot \frac{K_p \Delta}{1 - \Delta}$, где q и μ_0 – заряд и микроскопическая подвижность носителя тока, K_p – коэффициент рекомбинации. При диффузионном механизме рекомбинации $K_p = 4\pi q\mu_0/e$ (уравнение Ланжевена), где e – статическая диэлектрическая константа. Поэтому

$$\frac{\sigma_0}{q\mu} \cdot \frac{K_p \Delta}{1 - \Delta} = \frac{\sigma_0 4\pi \Delta}{e(1 - \Delta)}$$

В таблице приведены наклоны линейных участков этих кривых, полученные из эксперимента и рассчитанные из приведенного выше уравне-

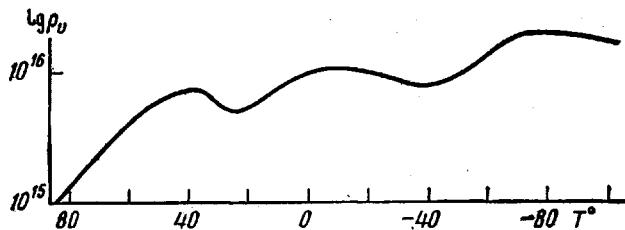


Рис. 1. Кривая термостимулированного тока материала ПМ-1, предварительно подвергнутого низкотемпературному γ -радиолизу (доза $\sim 0,3$ Мрад), в полулогарифмическом масштабе (скорость нагревания 2 град/мин)

ния. Было установлено, что при равномерном по толщине облучении (γ -облучение ^{60}Co и световое облучение с длиной волны $465 \text{ нм} < \lambda < 2500 \text{ нм}$) экспериментальные и теоретические значения наклонов хорошо совпадают. Однако облучение сильно поглощающимся светом ($350 \text{ нм} < \lambda < 570 \text{ нм}$) приводит к значительно большему наклону линейного участка, чем это следует из уравнения Ланжевена. Можно предположить, что при облучении сильно поглощающимся светом рекомбинация происходила в основном на поверхности образца, обращенной к свету, и отличалась поэтому существенно от объемной рекомбинации.

Таким образом, отличие в зависимостях наведенной электропроводности ПМ-1 в случаях воздействия разных видов излучений связано, по-видимому, лишь с проникающей способностью излучения и проявляется в изменении характера спада наведенной электропроводности после прекращения облучения.

Представляло интерес выяснить также вклад поляризационных токов в наведенную электропроводность в случаях воздействия γ -излучения и света. Исследование кривых термостимулированного тока образцов ПМ-1 (рис. 1), подвергнутых предварительному низкотемпературному γ -радиолизу (доза $\sim 0,3$ Мрад), показало, что в этом материале основная масса ловушек опустошается термически при $T > 270 \text{ К}$, т. е. их термическая глубина (согласно формуле Урбаха $E_T \simeq \frac{T}{500} \text{ эВ} \geq 0,54 \text{ эВ}$). При температуре $T \leq 190 \text{ К}$ время жизни стабилизованных на таких ловушках носителей заряда будет $\tau \approx 10^{-12} \exp(E_T/kT) \approx 200 \text{ с}$. Таким образом, если при низкотемпературном радиолизе (доза $\sim 5 \cdot 10^4 \text{ рад}$) или фотолизе в присутствии внешнего электрического поля $\sim 5 \cdot 10^5 \text{ в/см}$ происходит поляризация за счет смещения по направлению поля генерированных излучением

зарядов противоположного знака, то при снятии внешнего поля и оптическом освобождении захваченных на ловушки зарядов должны наблюдаться отрицательные токи деполяризации.

Эти токи действительно были обнаружены нами после предварительного γ -радиолиза (а также фотолиза в течение 8 мин светом $465 \text{ нм} < \lambda < 2500 \text{ нм}$) при $T \leq 190 \text{ К}$ (рис. 2). Однако небольшое положительное напряжение V_k (несколько вольт), подаваемое на высоковольтный электрод, не только устраивает отрицательные токи, но и изменяет их знак на положительный. Поэтому наблюдаемые токи деполяризации обусловлены, в основном, смещением свободных зарядов. Токи деполяризации, обусловленные движением навстречу друг другу (вплоть до рекомбинации) свя-

Значения наклонов линейных участков кривых $(\sigma_0/\sigma_i)_{\phi, p} = f(\epsilon)$, полученные экспериментально и из расчета, для материала ПМ-1

Вид облучения	Длина волны $\lambda, \text{ нм}$	Наклон линейных участков кривых	
		вычислено	найдено
Световое γ -Облучение ^{60}Co	$465 < \lambda < 2500$	$2,4 \cdot 10^{-3}$ $4,1 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$ $3,3 \cdot 10^{-3}$
Световое	$350 < \lambda < 570$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	10^{-1}

занных зарядов противоположного знака, которых в материале значительно больше, чем свободных, под действием кулоновских сил притяжения [7, 8], должны наблюдаться и при наличии положительного внешнего напряжения V_k .

При облучении ПМ-1 сильно поглощающимся в материале светом ($350 \text{ нм} < \lambda < 570 \text{ нм}$) мы наблюдали такие токи (рис. 2). Однако в этом случае вблизи поверхности будет возникать внутреннее электрическое поле, противоположное по направлению внешнему электрическому полю E , за счет того, что более подвижные положительные заряды в приповерхностном слое смещаются в условиях опыта (положительный потенциал на освещаемой стороне) в глубь образца, а менее подвижные отрицательные заряды у поверхности рекомбинируют с зарядами из электрода (поверхностная рекомбинация, как отмечалось выше). В этих условиях снятие внешнего поля E и приложение к высоковольтному электроду напряжения V_k ($V_k \ll Ed$) при последующем освещении образца слабо поглощающимся светом ($465 \text{ нм} < \lambda < 2500 \text{ нм}$) не устраняет, как нам кажется, отрицательные токи, обусловленные внутренним электрическим полем. Следует подчеркнуть, что отмеченные токи деполяризации не наблюдаются, если при низкотемпературном радиолизе или фотолизе внешнее электрическое поле $E=0$.

Таким образом, можно сделать вывод, что основной вклад в наведенную электропроводность ПМ-1 при $T \geq 190 \text{ К}$ как в процессе γ -излучения, так и при фотовоздействии вносят, по-видимому, свободные заряды; некоторые особенности поведения при этом могут быть связаны со слабой проникающей способностью излучения.

Для подтверждения этого вывода нами также исследован фототок (при воздействии света с длиной волны $270 \text{ нм} < \lambda < 2500 \text{ нм}$, $E=5 \cdot 10^4 \text{ в/см}$) образцов ПЭТФ, подвергнутых предварительно γ -радиолизу (доза $\sim 10^4 \text{ рад}$) при $T=(132 \pm 8) \text{ К}$ в присутствии внешнего электрического поля $E=5 \cdot 10^4 \text{ в/см}$ и без него. Интегралы (до полного отбеливания) наблюдающихся фотостимулированных токов совпадали с точностью до 9%, т. е. вклад отрицательных токов, обусловленных рекомбинацией поляризованных связанных зарядов противоположного знака в парах, при $T=132 \text{ К}$ не превышал 9%.

Между тем исследования зависимости фототока от длины волны падающего света показали, что при $T=173\text{ K}$ вклад фотостимулированного тока после облучения светом с $\lambda < 313\text{ нм}$ в общий интеграл фототока составляет $\sim 74\%$, т. е. в ПЭТФ достаточно много глубоких ловушек ($E_{\text{опт}} \sim 4\text{ эВ}$). Поэтому при $T=132\text{ K}$ можно было ожидать, что связанных зарядов, стабилизированных на глубоких ловушках, будет во много раз больше, чем свободных (определенющих наблюдаемый фототок при 173 K), а значит отрицательный ток деполяризации, обусловленный их оптическим освобождением и последующей рекомбинацией, должен быть

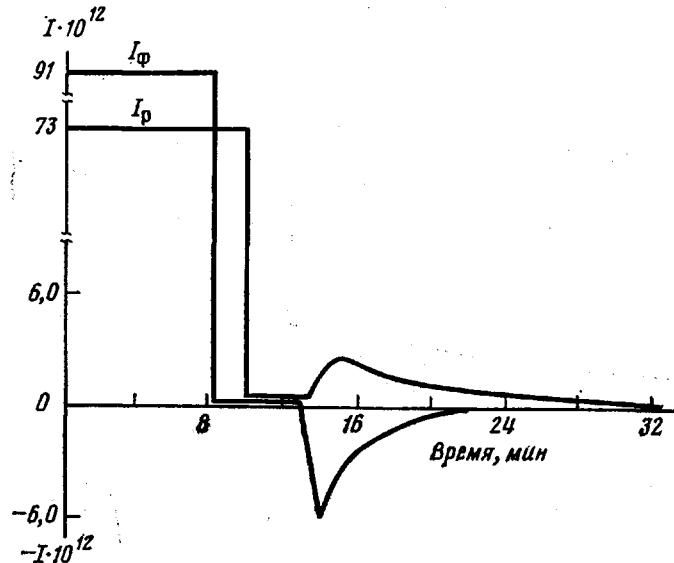


Рис. 2. Зависимости радиационного тока I_p и фототока I_ϕ (при $350\text{ нм} < \lambda < 570\text{ нм}$) материала ПМ-1 в процессе облучения (внешнее напряжение $+100\text{ в}$) и после его прекращения (внешнее напряжение $+V_k$) при отбеливании

Измерения проводили в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-2}\text{ тор}$ при 190 K ; отбеливание проводили светом с длиной волны $465\text{ нм} < \lambda < 2500\text{ нм}$ (V_k равно нескольким вольтам)

значительным по величине. Однако экспериментальные результаты, полученные нами, этого не подтверждают.

Не были обнаружены [9] отрицательные токи деполяризации в ПЭТФ (после предварительного фотолиза, $\lambda = 300\text{ нм}$, $E = 3,7 \cdot 10^4\text{ в/см}$) и при 88 K . Возможно, что отсутствие заметных по величине отрицательных токов поляризации, предсказываемых теорией [7, 8], в исследованных полимерах обусловлено значительным вкладом туннелирования в механизм рекомбинации при низкой температуре, в результате чего время жизни связанных зарядов значительно меньше тех времен наблюдения (через несколько минут после облучения), которые реализовались в описанных экспериментах.

Филиал научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
30 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kryszecki, Materials Sci., 1, 3, 1975.
2. B. С. Мыльников, Успехи химии, 43, 1821, 1974.
3. С. Э. Вайсберг, Радиационная химия полимеров, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1973, стр. 376.
4. В. П. Сичкарь, А. П. Тютнев, Обзоры по отдельным производствам химической промышленности, вып. 7 (97), НИИТЭХИМ, 1976, стр. 3.

5. В. П. Сичкарь, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б12, 508, 1970.
6. В. С. Воищев, О. В. Колников, Т. А. Гордина, Б. В. Котов, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б16, 295, 1974.
7. Б. С. Яковлев, Г. Ф. Новиков, Intern. J. Radiat Phys. Chem., 7, 679, 1975.
8. Б. С. Яковлев, Г. Ф. Новиков, Физика твердого тела, 17, 3070, 1975.
9. У. Такай, К. Мори, Т. Мизутани, М. Иеда, Japan. J. Appl. Phys., 16, 1937, 1977.

УДК 541.64:537.525.72

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРА α , β -ДИФТОР- β -ХЛОРВИНИЛТИОФЕНА, ПОЛУЧЕННОГО В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

*Старостина Т. А., Гильман А. Б., Шифрина Р. Р.,
Рыбакова Л. Ф., Колотыркин В. М.*

Ранее было показано, что α , β -дифтор- β -хлорзамещенные стиролы неактивны в условиях радикальной полимеризации [1]: не удалось получить полимер ни в массе, ни в эмульсии, ни в растворе. Синтезированный нами α , β -дифтор- β -хлорвинилтиофен (ДФХВТ) [2] является более реакционноспособным соединением, содержащим галоген, активный в реакциях поликонденсации. Однако при воздействии фениллития или тиениллития удалось получить только олигомер, содержащий 5–15 мономерных звеньев. Молекулярная масса была определена методом парофазной осмометрии на приборе «Перкин – Эльмер» (растворитель толуол). Продукты поликонденсации — темно-коричневые порошки, плохо растворимые в основных органических соединениях. Отмыкку олигомеров от лигативных солей проводили по ранее разработанной нами методике [3]. Выделенный с помощью экстракции (растворитель метанол) пентамер изучали методами ИК- и УФ-спектроскопии, регистрацию ИК-спектров проводили с помощью спектрофотометра «Перкин – Эльмер-580», а УФ-спектров — «Перкин – Эльмер-450».

В УФ-спектре поглощения пентамера (раствор в гексане) наблюдали полосу поглощения с максимумом 390 нм. Сильный батохромный сдвиг по сравнению с мономером ($\lambda_{\text{макс}}=274$ нм) свидетельствует об увеличении цепи сопряжения. На основании изучения ИК-спектров удалось сделать некоторые предположения о механизме этого процесса. На рис. 1 представлены ИК-спектры пентамера и мономера ДФХВТ. При образовании олигомера сильно уменьшались интенсивности полос поглощения 1680 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связи C=C, а также и самый интенсивный в спектре дублет 1170–1180 см^{-1} , относящийся к валентным колебаниям C–F при двойной связи. В спектре олигомера появлялись полоса 1600 см^{-1} и очень интенсивная полоса в области 1000–1100 см^{-1} , последняя соответствовала колебаниям C–F для монофторзамещенной двойной связи. Все изменения в ИК-спектре свидетельствовали об отщеплении галогена в винильной группе. Индуktивное воздействие галогенов на двойную связь при этом уменьшалось, что проявлялось в уменьшении полосы поглощения при 1680 см^{-1} . Интенсивная полоса в спектре мономера у 700 см^{-1} (внеплоскостные колебания связи C–H в монозамещенном тиофеновом кольце) в спектре олигомера уменьшалась, одновременно возрастала полоса поглощения у 815 см^{-1} (внеплоскостные колебания связи C–H при 2,5-дизамещении тиофенового кольца). Следует заметить, что другие полосы, характеризующие тиофеновое кольцо, а именно 3100 см^{-1} (валентные колебания C–H), 1350 и 1435 см^{-1} (колебания C–C кольца) оставались в спектре олигомера.

Таким образом, все сказанное выше позволяет сделать вывод о том, что соединение нескольких молекул мономера сопровождается отщепле-