

УДК 541 (64+14):542.954

ФОТОПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИМЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

Дубенков П. И., Журавлева Т. С., Ваников А. В.,
Василенко Н. А., Ламская Е. В., Берендяев В. И.

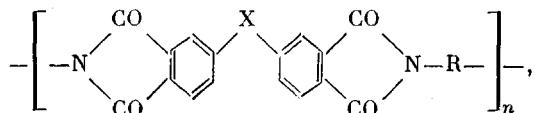
С целью определения специфики ароматических полииimidов как нового класса полимерных фотопроводников исследованы спектральные и фотоэлектрические свойства двух растворимых ароматических полииimidов, отличающихся мостиковой группой в дииimidном фрагменте. Изучена фотопроводимость пленок полииimidов и ее спектральное распределение, кинетические особенности нарастания и спада фототока при непрерывном и импульсном (третья гармоника неодимового лазера) освещении в зависимости от интенсивности света, напряженности электрического поля, температуры. Рассмотрены возможные механизмы генерации и транспорта носителей заряда в полииimidах.

Ароматические полииimidы, известные и широко применяющиеся высокотермостойкие полимеры, обладающие высокой механической прочностью, хорошими диэлектрическими характеристиками и рядом других ценных для практического применения свойств, обнаруживают в большинстве случаев хорошо выраженные фотопроводниковые свойства [1, 2]. Показано [2, 3], что эти свойства в значительной степени определяются донорно-акцепторным взаимодействием структурных элементов полииimidных цепей — дииimidных фрагментов и ариленовых остатков дииimidов.

В патенте [4] полииimidы предложены для применения в качестве фотопроводников в материалах для электрофотографического репродуцирования. Однако возможности практического использования в электрофотографии известных полииimidов сильно ограничены их нерастворимостью в органических растворителях и сравнительно низкой фоточувствительностью [5]. В работе [6] описаны электрофотографические свойства новых растворимых фотопроводящих полииimidов, обладающих высокой собственной фоточувствительностью в сине-фиолетовой и близкой УФ-области спектра; приведены данные, показывающие высокую практическую ценность этих полимеров в применении для электрофотографического микрофильмирования; обсуждается возможный механизм фотогенерации носителей заряда в них.

В последние годы интерес к изучению фотопроводниковых свойств полииimidов резко усилился [7–11]. Объектом этих исследований является наиболее известный и применяемый нерастворимый полииimid Каптон — поли(4,4'-оксидифенилен) пиromеллитимид. Исследованы особенности генерации и транспорта фотоносителей в данном полимере и влияние на них молекулярной упорядоченности; указываются возможности применения фотопроводниковых свойств пленки Каптон.

В настоящей работе исследованы фотопроводниковые свойства двух растворимых полииimidов (I и II) иного химического строения, чем в работе [6], и отличающихся друг от друга только мостиковой группой в дииimidном фрагменте



где X=O (I) или CO (II); R – ароматическая гетероатомная группировка электронодонорного характера.

Цель работы – изучение на примере указанных полимеров особенностей ароматических полиимидов как нового класса полимерных фотопроводников. Исследованы фотопроводимость пленок полиимидов и ее спектральное распределение, кинетические особенности спада и нарастания фототока при непрерывном и импульсном освещении; на основе анализа полученных данных рассмотрены возможные механизмы генерации и транспорта носителей заряда в полиимидах.

Расторимые полиимиды I и II получали известным двустадийным методом [12] в N-метилпирролидоне из исходного диамина и диангидридов дифенилоксид- или бензофенон-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты соответственно, взятых в стехиометрическом соотношении, с использованием на второй стадии циклизующей смеси пиридин – уксусный ангидрид. Полиимиды выделяли из реакционных растворов, осаждая в дистиллированную воду, затем многократно промывали на фильтре водой, этанолом и сушили в вакууме при 370–390 K до постоянного веса. Полиимиды, растворимые в N-метилпирролидоне, симм-тетрахлорэтане и некоторых других растворителях, получали в виде порошков желтого (I) или оранжевого (II) цвета с выходом ~95%. Химическое строение полученных полимеров идентифицировано ИК- и УФ-спектроскопическими методами. Логарифмическая вязкость 0,5%-ных растворов полиимидов в симм-тетрахлорэтане при 298 K составляла 0,8–1,0 (I) и 1,1–1,4 (II) дL/g, что соответствует значениям $\bar{M}_w \sim 10^5$.

Фотопроводимость полиимидов измеряли в вакуумной терmostатированной камере при 120–420 K (точность измерения ±2 K) при стационарном освещении ксеноновой лампой ДКСШ-500 с монохроматором ДМР-72. Интенсивность света, падающего на образец, определяли измерителем мощности ИМО-2; интенсивность возбуждающего света изменяли с помощью стеклянных нейтральных светофильтров с известным коэффициентом пропускания. Источником импульсного освещения служил неодимовый лазер ЛТИПЧ-8 с длительностью световых импульсов на полувысоте ~10 нс и длиной волны $\lambda = 1060$ нм. В измерениях использовали третью гармонику ($\lambda = 353$ нм).

Фототоки при стационарном освещении измеряли усилителем постоянного тока У5-9. Импульсные сигналы регистрировали запоминающим осциллографом С8-12. Постоянная времени измерительной цепи была много меньше длительности регистрируемых сигналов.

Образцы получали на кварцевых подложках $25 \times 20 \times 1,5$ мм³ с полупрозрачными электродами из SnO₂ или Au поливом растворов полиимидов в симм-тетрахлорэтане. После сушки на воздухе в течение нескольких дней при комнатной температуре и дополнительно при 370–380 K в течение 8 ч на полученные слои наносили верхние электроды из Au или Ag. Толщину слоев полиимидов определяли с помощью микропротерферометра Линника МИИ-4. Нанесение металлических электродов, а также инжектирующего слоя аморфного Se осуществляли вакуумным напылением.

Спектры поглощения тонких ($l < 0,2$ мкм) пленок полиимидов I и II и спектры фотопроводимости представлены на рис. 1. Величину фоточувствительности S_Φ определяли в соответствии с выражением

$$S_\Phi = \frac{I_\Phi}{S_{\text{эл}}(\alpha L)^\Delta}, \quad (1)$$

где $I_\Phi = I_o - I_t$, I_o – ток через образец при освещении, I_t – темновой ток, $S_{\text{эл}}$ – освещаемая площадь электрода, α – коэффициент пропускания подложки, L – интенсивность падающего света.

Зависимости фототока от интенсивности падающего света в интервале 10^{-3} –3 Вт·м⁻² при $\lambda = 400$ нм и от температуры в интервале 160–360 K хорошо аппроксимируются функцией вида

$$I_\Phi \propto \exp(\beta T) L^\Delta \quad (2)$$

Здесь $\beta = 0,07$ K⁻¹ для обоих полиимидов, а $\Delta = 0,8$ и 0,85 при измерениях полиимида I на воздухе и в вакууме соответственно.

Кинетика нарастания и спада фототока в исследованных полиимидах носит сложный характер. За первые 10 с после включения и выключения освещения изменение тока составляет ≈30% от стационарного значения, которое при $L = 3$ Вт·м⁻² достигается через ~10 ч.

Переходные инъекционные фототоки в режиме время-пролетных измерений исследованы для двух структур: Au – полиимид – SnO₂ и Ag – полиимид – Se – Au. Полученные результаты представлены на рис. 2 для случая положительного освещаемого электрода SnO₂.

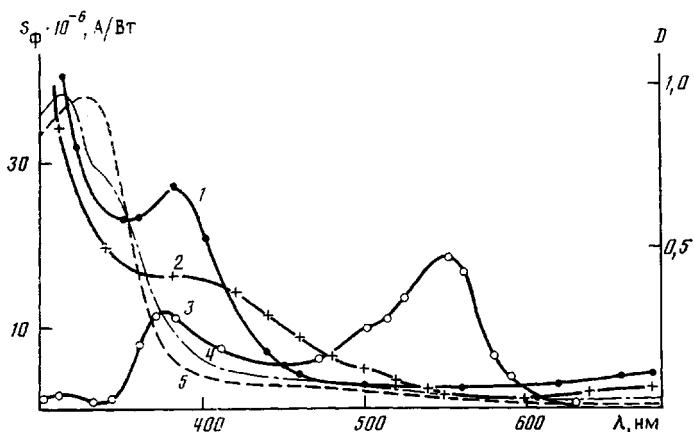


Рис. 1. Спектральные зависимости фоточувствительности (1–3) и поглощения (4, 5) пленок полиимидов I (1, 5) и II (2, 4) и поли-N-эпокси-пропилкарбазола, сенсибилизированного родамином 6Ж в концентрации 0,5 мол. % (3). $E=2 \cdot 10^6$ В/м

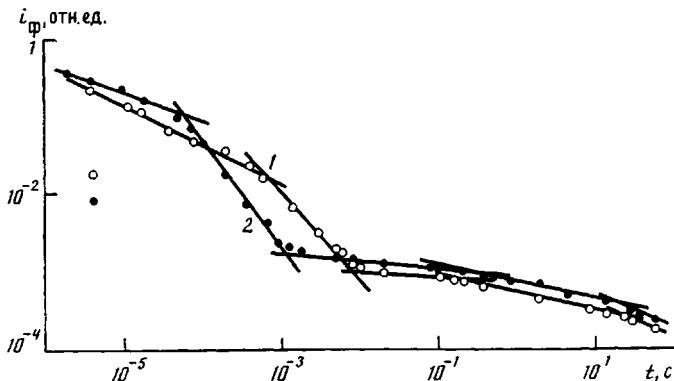


Рис. 2. Переходные фототоки в структуре Au – полимер – SnO_2 с полиимидом I. $E=8 \cdot 10^7$ В·м $^{-1}$, $l=3,8 \cdot 10^{-6}$ м, $\lambda=353$ нм, $T=298$ (1) и 335 К (2)

Форма кривой при временах $<10^{-2}$ с является типичной для дисперсионного характера транспорта носителей заряда. С увеличением температуры точка пересечения аппроксимирующих линий смещается в область меньших времен. При временах $>10^{-2}$ с спад переходного тока замедляется.

При отрицательном освещаемом электроде величина фототока при временах наблюдения $\sim 10^{-5}$ с уменьшается в ~ 30 раз, что затрудняет регистрацию переходного сигнала и измерение подвижности электронов.

При использовании слоя аморфного селена в качестве электрода, фотоинжецирующего дырки, величина переходного тока при тех же условиях измерений (E, L, T) увеличивается в ~ 20 раз, что позволяет уменьшить величину нагрузочного сопротивления и, следовательно, постоянную времени измерительной цепи, а также интенсивность возбуждающего света.

Основные исследования переходных токов в режиме время-пролетных измерений выполнены на образцах типа Au–Se-полиимид–Ag (результаты представлены на рис. 3 и 4). Нормализованные кривые спада, измеренные при разных напряженностях поля ($E=2 \cdot 10^7$ – 10^8 В·м $^{-1}$) и толщинах образца ($l=1,4$ – $4,3$ мкм) и представленные в координатах $\lg(i(t)/i(t_t))$ – $\lg(t/t_t)$ хорошо совпадают, проявляя так называемую универсальность.

При комнатной температуре законы спада на начальном и конечном участках описываются выражениями

$$\begin{aligned} I(t) &\propto t^{-(1-\alpha_t)} \text{ при } t < t_t \\ I(t) &\propto t^{-(1+\alpha_t)} \text{ при } t > t_t, \end{aligned} \quad (3)$$

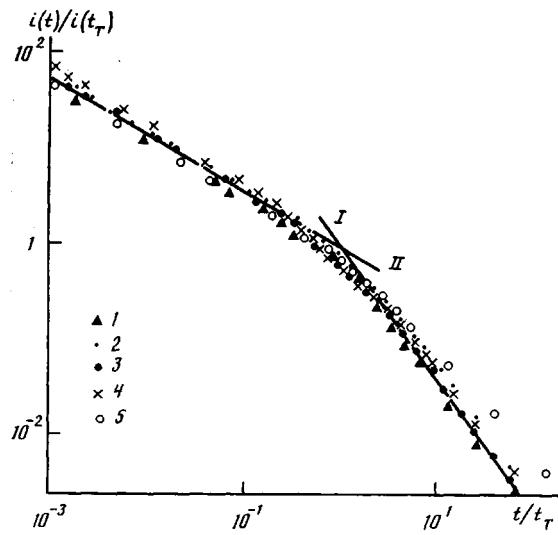


Рис. 3

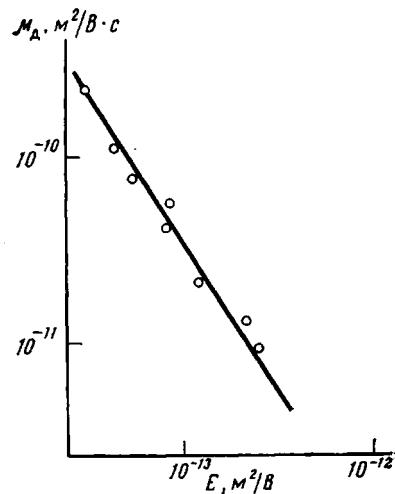


Рис. 4

Рис. 3. Нормированные кривые переходного тока в полиимиде I, структура Au – Se – полимер – Ag. $\lambda=353$ нм, 298 К. $I \cdot 10^6 = 3$ (1–3); 4,3 (4) и 1,4 м (5). $E=2 \cdot 10^7$ (1), 10^8 (2) и $6 \cdot 10^7$ В/м (3–5). I – $i \sim t^{-1-\alpha_i}$, II – $i \sim t^{-1+\alpha_i}$

Рис. 4. Зависимость дрейфовой подвижности дырок μ_d в полиимиде I от отношения I/E ; $\lambda=353$ нм, 298 К

где α_i и α_f – параметры, характеризующие скорость спада переходного тока, t_r – время пролета. С увеличением температуры от 298 до 353 К α_i возрастает от 0,4 до 0,55, однако при этом α_f практически не изменяется.

Полученные результаты показывают, что фоточувствительность пленок полиимидов I и II во всем спектральном диапазоне существенно превышает чувствительность слоев несенсибилизированного поли-N-эпокси-пропилякарбазола (ПЭПК), а при $\lambda < 450$ нм – чувствительность ПЭПК, сенсибилизированного родамином 6Ж в оптимальной концентрации (0,5 мол. %). Спектры поглощения и фоточувствительности полиимидов I и II при $\lambda > 300$ нм проявляют тенденцию к антибатному изменению с длиной волны, что указывает на существенную роль поверхностной рекомбинации носителей заряда. Еще сильнее антибатность спектров поглощения и фотопроводимости выражена в более толстых пленках других ранее исследованных полиимидов [1, 2, 7–10], где наблюдается единственный максимум фототока на длинноволновом спаде поглощения.

Влияние полярности освещаемого электрода при измерении переходных фототоков показывает, что основными носителями в исследованных полиимидах являются дырки, что также согласуется с выводами, полученными в других работах по исследованию фотоэлектрических свойств полиимидов [1, 2, 6].

Люкс-амперная и температурная зависимости стационарного тока в полиимидах хорошо объясняются на основе модели Роуза [13] (см. выражение (2)) в предположении экспоненциального распределения ловушек по энергии

$$\frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{N_t}{kT_1} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT_1}\right), \quad (4)$$

где N_t – общая концентрация ловушек, T_1 – параметр распределения ловушек, k – постоянная Больцмана. Для параметров Δ и β в выражении (2) справедливы соотношения

$$\Delta = \frac{T_1}{T_1 + T}, \quad \beta = \frac{\ln N_c}{(T_1 + T)} \quad (5)$$

Здесь N_c — эффективная плотность проводящих состояний. Отсюда для параметра распределения T_1 в случае полиимида I получаются значения 1650 и 1200 К соответственно для измерений в вакууме и на воздухе. Если постоянство параметра Δ в широком диапазоне интенсивностей света является достаточно обычным для полимерных фотопроводников, наблюдаемое постоянство β в широком интервале температур служит убедительным подтверждением применимости модели Роуза для интерпретации полученных результатов. Следует отметить, что для описания фотопроводимости уравнениями (2), (4) и (5) достаточно выполнения экспоненциального распределения ловушек не во всем энергетическом интервале локализованных состояний, а только в области перемещения квазиуровня Ферми.

Время релаксации фототока τ_p определяется в первом приближении соотношениями

$$\tau_p \approx \tau_0 \frac{m}{n} \quad (6)$$

или

$$\tau_p \approx \frac{m}{Q_0}, \quad (7)$$

где τ_0 — время жизни носителей заряда, m и n — концентрации захваченных и свободных носителей соответственно, Q_0 — скорость их фотогенерации. Из выражений (6) и (7) видно, что время фотоотклика может на много порядков превышать время жизни носителей.

Длительная релаксация фототока наблюдается как в пленках полиимидов, хранившихся на воздухе и сразу же измеренных в вакууме, так и в пленках, продолжительное время выдержанных в вакууме, что позволяет исключить фотоокисление полимера как возможную причину инерционности фотопроводимости. Интересно отметить, что одинаково медленный спад фототока при временах наблюдения 1–100 с наблюдается и при длительном освещении пленок, и при импульсном освещении пленок с $\tau_i \approx 10$ нс.

Интегрируя функцию спада переходного тока при 298 К на рис. 2, получаем для суммарного количества носителей, прошедших через образец, величину $\approx 10^{13}$. Более 95% этого значения обусловлено током при $t > 10^{-2}$ с, который не может быть результатом освобождения носителей из глубоких ловушек в объеме образца, поскольку в противном случае не наблюдался бы пролет носителей через образец. Возможно, что затянутый спад переходного тока при $t > 10^{-2}$ с на рис. 2 связан с нестационарной инжекцией дырок из контакта. Учитывая, что за импульс в пленке поглощается $\approx 10^{14}$ фотонов, получаем для квантового выхода фотогенерации носителей заряда при $t < 10^{-2}$ с величину $\varphi \approx 5 \cdot 10^{-3}$, которая является вполне разумной для используемых напряженностей электрического поля [9].

Форма кривых переходных токов (рис. 3) типична для дисперсионного транспорта носителей заряда и описывается зависимостями (3), причем дисперсионные параметры α_i и α_j на начальном и конечном участках спада при комнатной температуре с достаточной точностью совпадают между собой. Универсальность кривых спада относительно изменения толщины образца и напряженности электрического поля, наблюдавшаяся в исследованных полиимидах, предсказывается как в теории Шера — Монтролла [14], так и в теории транспорта носителей заряда, контролируемого многократным захватом ловушками, распределенными по экспоненциальному закону в щели подвижности [15]. В отличие от постоянства α в теории Шера — Монтролла при изменении температуры, модель многократного захвата носителей предсказывает зависимость $\alpha \sim T$. Экспериментально наблюдаемое увеличение α_i с ростом T указывает на определяющую роль процессов многократного захвата дырок в полиимидах в дисперсии времен пролета, при этом независимость α_i от T может быть обусловлена более

сложным по сравнению с экспоненциальным распределением ловушек по энергии.

На близкое к экспоненциальному в низкоэнергетической части распределение ловушек по энергии в исследованных полиимидах указывает так же вид зависимости дрейфовой подвижности от отношения I/E . Согласно работе [15], в данном случае

$$\mu_d \sim \left(\frac{l}{E} \right)^{-\frac{1}{\alpha} + 1} \quad (8)$$

Определенная из данных рис. 4 величина $\alpha=0,4$ хорошо совпадает с α_i (рис. 3) при комнатной температуре.

Высокая инерционность фототока в полиимидах и низкие значения дрейфовой подвижности носителей заряда в них (рис. 4) могут быть объяснены на основе представлений о донорно-акцепторной природе этих полимеров [2, 3].

Структурные элементы цепей исследованных полиимидов (остатки диамина —R— и диимида фрагменты) характеризуются низким потенциалом ионизации и положительным сродством к электрону и являются молекулярными центрами локализации дырок и электронов. В этих слабоупорядоченных молекулярных системах транспорт носителей заряда в электрическом поле осуществляется, по-видимому, путем туннелирования или термически активированных прыжков между идентичными заряженными и нейтральными молекулярными центрами и определяется перекрыванием соответствующих молекулярных π -орбиталей и упорядоченностью размещения центров, по которым происходит перенос электрона. Нерегулярность размещения молекулярных центров и связанная с этим различная степень перекрывания π -орбиталей могут быть одной из причин дисперсионного характера транспорта и низкой дрейфовой подвижности. Кроме того, ввиду различий в окружении молекулярные центры, участвующие в переносе заряда, должны характеризоваться дисперсией энергетических уровней захвата дырок и электронов, для которых естественно предположить экспоненциальное распределение.

Захват носителей обоих знаков молекулярными ловушками различной глубины обуславливает замедленность их рекомбинации и объясняет высокую инерционность фототока в полиимидах I и II. Вероятно, повышенная инерционность является характерной для полиимидных фотопроводников. Полученные в настоящей работе и литературные данные указывают на положительный знак основных носителей заряда в полиимидах и, следовательно, на более высокую локализацию в них электронов.

Авторы выражают благодарность А. Г. Тюрину за обсуждение работы и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вощев В. С., Сажин Б. И., Михантьев Б. И., Колнилов О. В., Котов Б. В., Якубович В. С. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 10. С. 775.
2. Вощев В. С., Колнилов О. В., Гордина Т. А., Котов Б. В., Сажин Б. И., Михантьев Б. И., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 16. № 4. С. 295.
3. Котов Б. В., Гордина Т. А., Вощев В. С., Колнилов О. В., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 614.
4. Пат. 3554744 США. 1971.
5. Василенко Н. А., Котов Б. В., Рыбалко Г. И., Колнилов О. В., Каплунова Л. Л., Гордина Т. А., Гайдялис В. И., Праведников А. Н. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам. Т. 1. Вильнюс, 1980. С. 59.
6. Василенко Н. А., Котов Б. В., Рыбалко Г. И., Каплунова Л. Л., Гайдялис В. И., Сидаревичюс И. Б., Праведников А. Н. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1983. Т. 28. № 5. С. 349.
7. Pillai P. K. C., Sharma B. L. // Phys. Stat. Sol. 1982. V. 71. № 2. P. 583.
8. Takai J., Kim M.-M., Kuradu A., Mizutani T., Ieda M. // J. Appl. Phys. Japan. 1982. V. 21. № 10. P. 1524.
9. Rashmi, Takai J., Mizutani T., Ieda M. // J. Appl. Phys. Japan. 1983. V. 22. № 9. P. 1388.
10. Ieda M., Waki M., Nakamura S., Ieda K., Sawa G. // J. Appl. Phys. Japan. 1984. V. 23. № 12. P. 1573.

11. *Rashmi, Takai J., Mizutani T.. Ieda M.* // *J. Appl. Phys. Japan.* 1985. V. 24. № 8. P. 1003.
12. *Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Коршак В. В.* // Высокомолек. соед. А, 1970. Т. 12. № 9. С. 1987.
13. *Rose A.* GCA Rev., 1951. V. 12. P. 362.
14. *Scher H., Montroll E W.* // *Phys. Rev. B.* 1975. V. 12. P. 2455.
15. *Архипов В. И., Руденко А. Й., Андреев А. М., Иову М. С., Шутов С. Д.* Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах. Кишинев, 1983. 173 с.

Институт электрохимии
им. А. Н. Фрумкина АН СССР

Поступила в редакцию
24.XII.1986

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

PHOTOCOCONDUCTIVE PROPERTIES OF SOME SOLUBLE AROMATIC POLYIMIDES

Dubenskov P. I., Zhuravleva T. S., Vannikov A. V., Vasilenko N. A., Lamskaya Ye. V., Berendyaev V. I.

Summary

To determine the specifics of aromatic polyimides as a new class of polymeric photoconductors the spectral and photoelectrical properties of two aromatic polyimides having the different bridge groups in the diimide fragment have been studied. Photoconductivity of polyimides films and its spectral distribution, kinetic features of increase and decay of photocurrent for continuous and impulse (third harmonic of the neodim laser) lighting have been studied for various light and electrical field intensities, temperatures. The possible mechanisms of generation and transport of charge carriers in polyimides are discussed.