

УДК 541.64 : 539.2

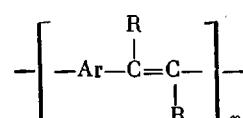
© 1990 г. А. Ю. Крюков, А. В. Ванников, А. А. Пахрандинов,
Х.-Х. Хёрхольд, И. Опферманн

ТРАНСПОРТ ДЫРОК В ПОЛИАРИЛЕНВИНИЛЕНАХ

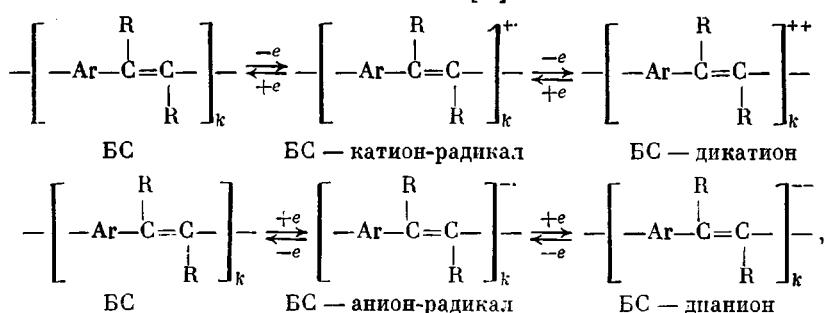
Времяпролетным методом наблюдали дисперсионный транспорт дырок в пленках полиариленвениленов, который осуществляется прыжками электронов между блоками сопряжения полимеров. Дисперсия времен пролета носителей заряда уменьшается при введении в структуру макромолекул гетероатомов. Дрейфовая подвижность дырок в поли(1,4-фенилен-1,2-диметоксифенилвенилене) равна $1,5 \cdot 10^{-5}$ см²/В·с, а энергия активации подвижности 0,27 эВ при напряженности электрического поля $5 \cdot 10^5$ В/см. Электрофотографическая чувствительность пленок полиариленвениленов в области собственного поглощения ($\lambda < 450$ нм) составляет 1,5–2,0 м²/Дж.

Литература, посвященная исследованию электрических свойств полимеров с сопряженными связями, достаточно обширна. Для различных классов полимеров получены сильно различающиеся значения подвижности носителей заряда. Так, например, для монокристалла полидиацетилена-бис-(толуолсульфоната) подвижность дырок составляет $4,8 \pm 1,5$ см²/В·с [1]. В транс-полиацетилене, проводимость которого принято описывать моделью межсолитонных прыжков, подвижность имеет более низкое значение 10^{-2} см²/В·с [2]. Исследовано движение дырок в пленках полидифенилацетилена (ПДФА) и его высокотемпературных возгонках [3]. Значение подвижности в исходном ПДФА составляет $2 \cdot 10^{-4}$ см²/В·с, не зависит от электрического поля и возрастает до 0,3 см²/В·с после вакуумной сублимации из-за снижения концентрации мелких ловушек.

Полиариленвенилены (ПАВ) общей формулы



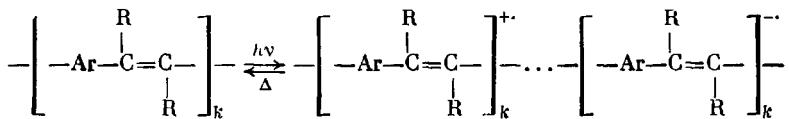
являются линейными полимерами с сопряженными связями, имеют низкую удельную электропроводность ($< 10^{-15}$ Ом⁻¹·см⁻¹) и обладают фотопроводниковыми свойствами [4–6]. ПАВ могут быть окислены или восстановлены как химически, так и электрохимически до соответствующих поликатионов или полианионов по схеме [7]



где $1 < k \ll n$.

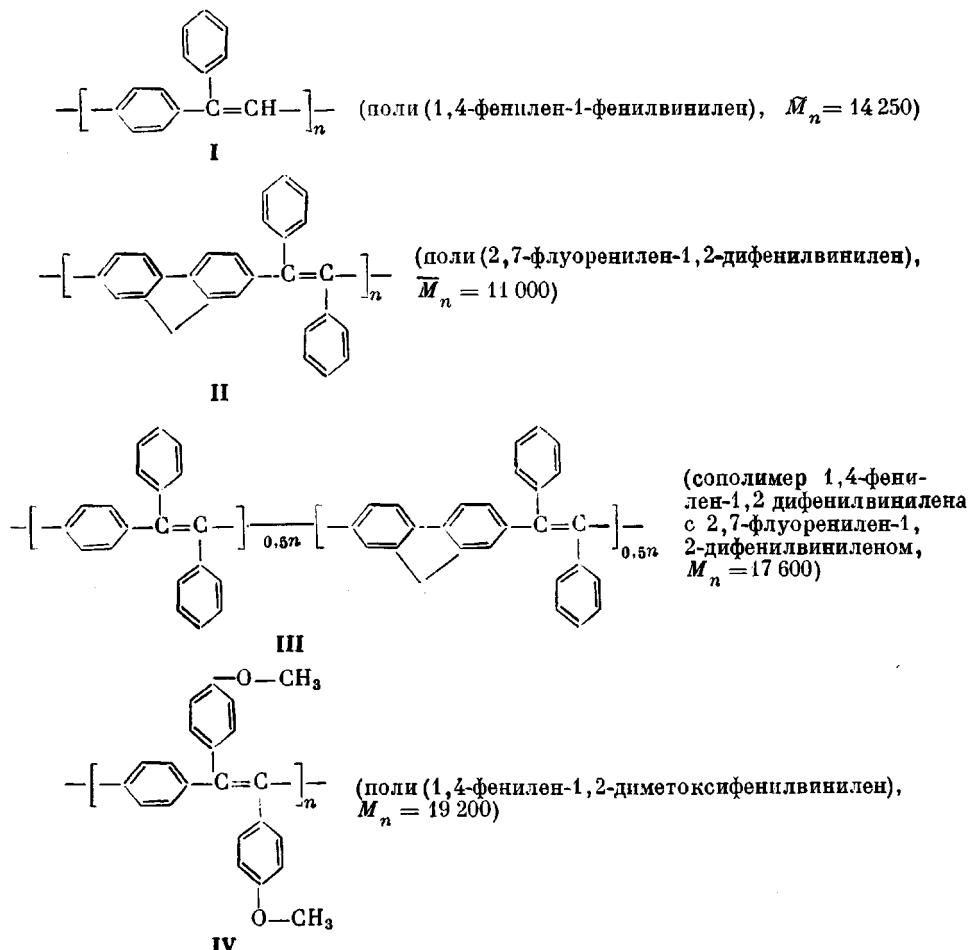
Редокс процессы в ПАВ рассматриваются как реакции блоков сопряжения (БС), которые содержат несколько (принимают 4) структурных единиц, связанных единой цепью сопряженных ненасыщенных связей

[5, 7]. Для большинства ПАВ заряд делокализован в пределах одного БС. Удельная электропроводность полиационных солей ПАВ возрастает по сравнению с исходными ПАВ на 10–15 порядков и составляет 10^{-4} – 10^3 Ом $^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Благодаря этому основное внимание в работах, посвященных синтезу и исследованию свойств ПАВ, уделяется возможности получения на их основе электропроводящих полимерных слоев. Вместе с тем исследование фотоэлектрических свойств исходных ПАВ также представляет большой интерес в связи с перспективой создания электрофотографических материалов [8]. При действии света на ПАВ, которые имеют бесструктурные спектры поглощения в области $\lambda < 500$ нм, происходит реакция диспропорционирования



Эта реакция убедительно доказана сравнением спектров поглощения короткоживущих (10–100 пс) продуктов, возникающих при импульсном фотовозбуждении ПАВ, и стационарных спектров поглощения BC^+ и BC^- , полученных электрохимическим способом [7]. Возникающие по реакции диспропорционирования ионные пары могут разделяться в электрическом поле и обуславливать фотопроводимость системы. В настоящей работе изучен транспорт носителей заряда в пленках ПАВ различного строения.

Объектами исследования служили ПАВ следующего строения:



Синтез и очистку полимеров осуществляли по методикам [7, 9, 10]. Для изучения матричных смесей полимеров использовали ПС или ПК, которые очищали дву-

Таблица 1

Потенциалы $E_{1/2}^{ox}$, $E_{1/2}^{red}$, I_m и E_m

Полимер	$E_{1/2}^{ox}$, В	$E_{1/2}^{red}$, В	I_m , эВ	E_m , эВ
I Поли(1,4-фенилен-1,2-дифенил- винилен)	1,20 [9]	-1,70 [9]	7,50	1,10
	1,17 [7]	-1,80 [7]	7,47	1,00
II IV	1,12	-	7,42 [10]	-
	0,88 [7]	-1,90 [7]	7,18	0,90

кратным переосаждением из толуольных растворов изопропанолом. Растворителем служил хлороформ, который очищали перегонкой. Электрохимические потенциалы окисления $E_{1/2}^{ox}$ и восстановления $E_{1/2}^{red}$, потенциалы ионизации I_m и сродство к электрону E_m ПАВ представлены в табл. 1. В качестве электрода сравнения использовали Ag/AgCl. Между электрохимическими редокспотенциалами и потенциалом ионизации и сродством к электрону в газовой фазе существует соотношение [11]

$$I_m = E_0 + E_m^{+} + eE_{1/2}^{ox}$$

$$E_m = E_0 - E_m^{-} + eE_{1/2}^{red},$$

где E_0 – разность энергий электрона в вакууме и на уровне Ферми электрода сравнения при равновесном электродном потенциале ($E_0=4,55$ эВ для хлорсеребряного электрода). $E_m^{+} = E_m^{-} = 1,75$ эВ – изменение реальной энергии сolvатации в жидкой фазе при переходе от молекулы к катион- или анион-радикалу соответственно.

Пленки для измерений готовили нанесением раствора полимера в CHCl_3 на кварцевую или стеклянную подложку с проводящим слоем SnO_2 . Соединение II обладает плохими пленкообразующими свойствами. Прямым времязпролетным методом измеряли дрейфовую подвижность носителей заряда в образцах типа «сандвич». Второй электрод получали вакуумным напылением Au или Al на полимерный слой. Фотогенерацию неравновесных носителей заряда осуществляли с использованием азотного лазера ИЛГИ-503 (длительность импульса 10 нс и $\lambda=337$ нм) в поверхностном слое полимера или тонком $\sim 0,3$ мкм слое Se, который получали термическим напылением в вакууме. Мощность лазерного импульса ослабляли светофильтрами, измерения проводили в режиме малых сигналов. Для регистрации кривой переходного тока использовали осциллограф С8-13.

Электрофотографическую чувствительность исследовали при освещении образцов монохроматическим светом, выделенным монохроматором МДР-72 из излучения лампы накаливания СИ-8-200У. Зарядку пленок проводили скоротроном, спад поверхностного потенциала измеряли электрометром ТР-84М с выходом на самописец КСП-4. Электрофотографическую чувствительность $S_{0,2}$ определяли по формуле $S_{0,2}=1/P_k \Delta t$ (P_k – интенсивность света, Δt – время экспонирования, приводящее к спаду потенциала на 20%); при расчете $S_{0,2}$ вводили поправку на темновой спад потенциала.

Толщину слоев, которая составляла 4–6 мкм, измеряли интерференционным микроскопом МИИ-4.

Кривая спектральной светочувствительности, измеренная в электрофотографическом режиме, коррелирует со спектрами поглощения ПАВ, а электрофотографическая чувствительность (ЭФЧ) и связанная с ней квантовая эффективность фотогенерации имеют близкие значения для различных ПАВ (рис. 1, а). Из рис. 1, б видно, что ЭФЧ уменьшается при введении в систему ПС или ПК в количестве до 33 вес.% (при больших концентрациях меняются оптические свойства пленок), причем характер изменения ЭФЧ также аналогичен для пленок I и IV.

Исследование пленок ПАВ прямым времязпролетным методом показало, что после фотовозбуждения наблюдается переходный ток при положительном потенциале на облучаемом электроде, что указывает на монополярный дырочный транспорт, с характерной для дисперсионного транспорта носителей заряда формой. При противоположной полярности ток не регистрируется. Для пленок IV кривая переходного тока имеет два характерных участка ($I \sim t^{-0,2}$ при $t < t_f$ и $I \sim t^{-1}$ при $t > t_f$), линеаризуются в логарифмических координатах (рис. 2). Время пролета t_f соответствует времени выхода переднего фронта пакета носителей на собирающий электрод, определяется по точке пересечения асимптотик переходного тока в логарифмических координатах. Дрейфовая подвижность

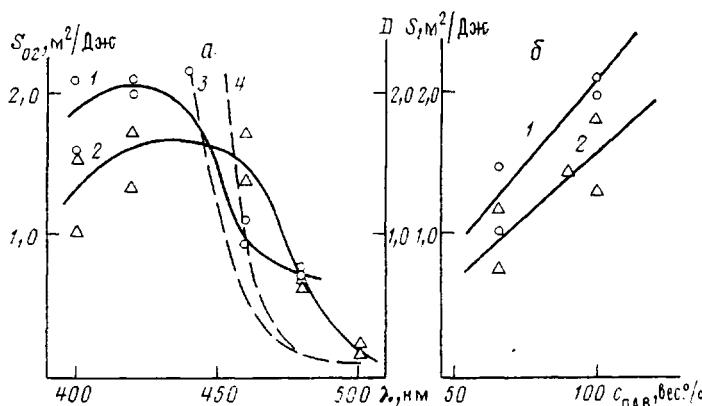


Рис. 1. Кривые спектральной чувствительности (1, 2) и спектры поглощения (3, 4) пленок IV (1, 3) и I (2, 4) (а), а также зависимость электрофотографической чувствительности пленок IV от концентрации ПС (1) и пленок I от концентрации ПК (2) (б). Концентрация 100 вес.% отвечает пленке чистого ПАВ

вычисляется по формуле $\mu_d = L/Et_f$. Время пролета и характер кривой переходного тока не менялись как при освещении со стороны SnO_2 -электрода, так и Au- или Al-электрода, а также при генерации неравновесных носителей в слое Se. Наблюдается универсальность кривых спада тока, т. е. $I(t)/I(t_f) = f(t/t_f)$ не зависит от величины электрического поля E и температуры T .

В пленках I и III кривые переходных токов не имеют характерных до- и послепролетных участков и по форме близки к гиперболическому закону, что связано с сильной дисперсией времен пролета носителей заряда. Для этих полимеров не удается измерить t_f и μ_d времязпролетным методом.

Транспорт инжектированных носителей в высокоомных материалах во многом определяется их многократным захватом на локализованные состояния [12]. Сильное различие кривых переходных токов в пленках IV по сравнению с пленками I и III связано, по-видимому, с различной шириной распределения локализованных состояний в щели подвижности рассматриваемых полимеров. В пленках I–III транспортно-активные центры делокализованы в пределах БС и имеют широкое распределение по энергии, что обусловливает сильную дисперсию времен пролета носителей заряда. Заметное снижение I_m IV по сравнению с другими ПАВ (табл. 1) вызвано наличием в боковой цепи электронодонорной метоксигруппы. Очевидно, что транспорт дырок в пленке IV будет осуществляться по наиболее глубоким уровням, связанным с метоксигруппой. Вероятно, это приводит к уменьшению ширины энергетического распределения транспортных центров и дисперсии времен пролета.

Установлена сильная зависимость μ_d в пленке IV от концентрации транспортных центров, которая указывает на перескоковый характер движения зарядов (рис. 3). Вероятность перескока определяется перекрыванием волновых функций зарядов, локализованных на транспортных центрах, и μ_d связано со средним расстоянием между центрами ρ выражением [13]

$$\mu_d \sim \rho^2 \exp(-\gamma\rho), \quad (1)$$

где γ – параметр, описывающий экспоненциальный спад волновой функции с расстоянием. Для прыжков по локализованным состояниям вводится радиус локализации $\rho_0 = 2\gamma^{-1}$, который, например, равен 2,5 Å для системы изопропилкарбазол – ПС и сополимер винилкарбазола со стиролом [14]. Как видно из рис. 3, экспериментальные результаты хорошо согласуются с развитыми представлениями и, так как дополнительное введение ПС приводит к увеличению расстояния между макромолекулами пленки IV, можно заключить, что при транспорте дырок в ПАВ преобладает перенос заряда между молекулами. Принимая среднее расстоя-

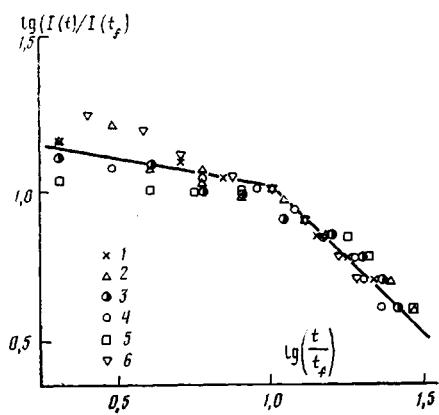


Рис. 2

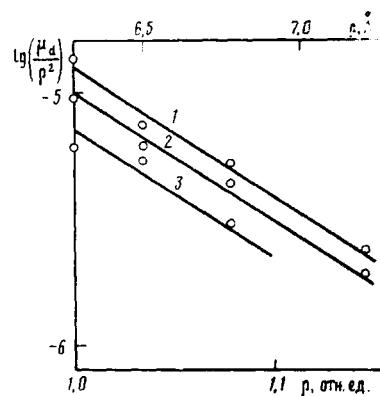


Рис. 3

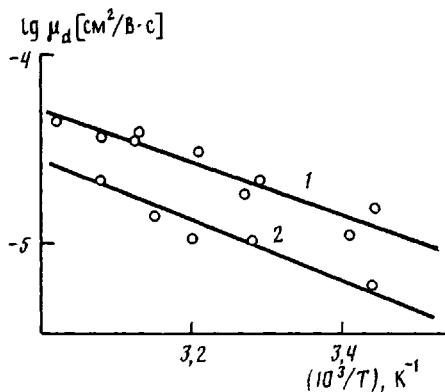


Рис. 4

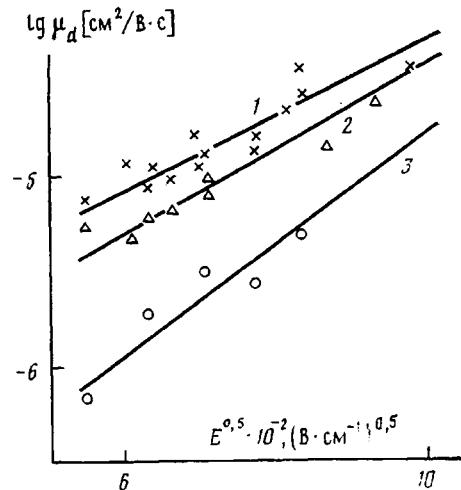


Рис. 5

Рис. 2. Зависимость $\lg(I(t)/I(t_f))$ от $\lg(t/t_f)$ для пленок IV при 18 (1-5) и 50° (6). $E \cdot 10^{-5}=2$ (1), 3 (2, 6), 4 (3), 5 (4) и 6 В/см (5).

Рис. 3. Влияние расстояния между транспортными центрами ρ на μ_d в пленках IV при $E \cdot 10^{-5}=5$ (1), 4 (2) и 3 В/см (3)

Рис. 4. Влияние температуры на μ_d в пленках IV при $E \cdot 10^{-5}=5$ (1) и 3 В/см (2)

Рис. 5. Влияние напряженности электрического поля на μ_d в пленках IV (1), а также в пленках IV, содержащих 10 (2) и 33 вес.% ПС (3)

ние между метоксигруппами в чистом полимере IV $\rho_0=N_{\text{O}-\text{CH}_3}^{-1}=6.3 \text{ \AA}$, наклона прямых на рис. 3 найдем $\rho_0=1.0 \text{ \AA}$.

На рис. 4 и 5 представлены результаты по влиянию напряженности электрического поля E и температуры T на μ_d в полимере IV. Как видно, зависимость μ_d от E и T хорошо подчиняется эмпирическому закону, полученному для карбазолилсодержащих полимеров

$$\mu_d = \mu_0 \exp \left(-\frac{\Delta \epsilon_0 - \beta E^{0.5}}{k T_{\phi}} \right), \quad (2)$$

где $1/T_{\phi}=1/T_0-1/T_1$: T_0 , μ_0 , $\Delta \epsilon_0$, β — некоторые характеристические для данного материала параметры, значения которых в сравнении с полиэпоксипропильтарбазолом (ПЭПК) и поливинилкарбазолом (ПВК), по данным работы [15], сведены в табл. 2. Подвижность является термически активируемой, а энергия активации подвижности $\Delta \epsilon_{\mu}=\Delta \epsilon_0-\beta E^{0.5}$ уменьшается при

Таблица 2

Параметры уравнения (2), определяющие температурную и полевую зависимости μ_d в ПЭПК, ПВК [15] и полимере IV

Полимер	$\Delta\epsilon_0$, эВ	$\beta \cdot 10^4$, $\text{эВ} \cdot \text{В}^{-0,6} \cdot \text{см}^{0,3}$	T_0 , К	μ_0 , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$\Delta\epsilon_\mu$, эВ ($E = 3 \cdot 10^3$ В/см)
ПЭПК	0,80	3,9	525	$4 \cdot 10^{-3}$	0,58
ПВК	0,62	3,0	670	10^{-2}	0,44
IV	0,45	2,5	525	10^{-3}	0,31

увеличении E . Как видно из табл. 2, полимер IV характеризуется меньшей $\Delta\epsilon_\mu$ по сравнению с ПЭПК и ПВК.

Хорошее согласие экспериментальных результатов с формулой (2) указывает на применимость модифицированной модели Пула — Френкеля для описания транспорта дырок в пленке IV. Совокупность полученных данных позволяет заключить, что перенос заряда в ПАВ осуществляется прыжками электронов между соседними БС, причем характер транспорта сильно меняется при введении гетероатома в структуру макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Reimer B., Bässler H. // Phys. Stat. Sol. 1978. V. B75. P. 145.
- Поун М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. Т. 2. М., 1985. С. 298.
- Меркулов Е. И., Ванников А. В., Михайлов И. Д. // Физика твердого тела. 1971. Т. 13. № 9. С. 2679.
- Opfermann J., Hörrhold H.-H. // Z. Phys. Chem. 1980. B. 261. № 6. S. 1161.
- Hörrhold H.-H., Helbig M., Raabe D., Opferman J., Scherf U., Stockmann R., Weiss R. // Z. Chem. 1987. № 4. S. 126.
- Kossmehl G. // Ber. Bunseges. Phys. Chem. 1979. B. 83. № 4. S. 417.
- Hörrhold H.-H., Helbig M. // Makromolek. Chem. Makromolek. Symp. 1987. B. 12. S. 229.
- Хёрхольд Х.-Х., Готшальдт И., Бергманн Р., Опферманн И., Зелигер В., Август С., Арпштадт Х. Пат. 114874 ГДР; Пат. 3992203 США.
- Raabe D., Hörrhold H.-H., Scherf U. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1986. B. 7. S. 613.
- Hörrhold H.-H., Räthe H., Opfermann J. // Acta Polymerica. 1987. B. 37. № 6. S. 369.
- Ванников А. В., Гришина А. Д. // Успехи химии. 1987. Т. 46. № 7. С. 1105.
- Архипов В. И., Руденко А. И., Андрющ А. М., Илову М. С., Шугов С. Д. Неstationарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах. Кишинев, 1983. 175 с.
- Gill W. D. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 12. P. 5033.
- Itaya A., Okamoto K. // Polymer J. 1985. V. 17. № 4. P. 557.
- Дубенков П. И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1986. С. 82.

Институт электрохимии
им. А. Н. Фрумкина АН СССР

Поступила в редакцию
01.09.88

A. Yu. Kryukov, A. V. Vannikov, A. A. Pakhratdinov, H.-H. Hörrhold,
I. Opfermann

HOLES TRANSPORT IN POLYARYLENOVINYLENES

Summary

The dispersion transport of holes in polyarylenovinylenes realizing as electrons jumps between conjugation blocks of polymers has been studied by flight-time method. The dispersion of flight times of charge carriers is decreased after introducing of hetero-atoms into the macromolecules structure. The drift mobility of holes in poly(1,4-phenylene-1,2-dimethoxyphenylvinylene) is equal to $1.5 \cdot 10^{-5}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, the activation energy of mobility is equal to 0.27 eV for the intensity of the electrical field being equal to $5 \cdot 10^5$ V/cm. The electrophotographic sensitivity of polyarylenovinylene films is equal to $1.5\text{--}2.0 \text{ m}^2/\text{J}$ in the region of own absorption ($\lambda < 450$ nm).