

УДК 541.64:539.199:537.3

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ НА ТРАНСПОРТ ИЗБЫТОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИМЕРАХ

© 1997 г. А. П. Тютнев*, Д. Н. Садовничий**

*Научно-исследовательский институт высоких напряжений
при Томском политехническом университете

634050 Томск, пр. Ленина, 2а

**Федеральный центр двойных технологий "Союз"
140056 Дзержинский Московской обл., ул. Советская, 6

Поступила в редакцию 06.05.96 г.

Принята в печать 05.12.96 г.

Проведен анализ экспериментальных данных по температурной зависимости нестационарной радиационной электропроводности ряда полимеров в малосигнальном режиме облучения при длительности импульса 0.3 мс. Установлено, что энергия активации эффективного частотного фактора близка к энергии активации заторможенного вращения молекулярных групп, выступающих в качестве прыжковых центров для носителей заряда. Выдвинута гипотеза, позволяющая объяснить очень низкие значения эффективного частотного фактора в полимерах (10^2 – 10^4 с⁻¹) при частоте прыжков на зоне переноса 10^{11} – 10^{13} с⁻¹, тогда как в допированных полимерных матрицах с теми же прыжковыми центрами, наблюдаются значения частотного фактора $\geq 10^8$ с⁻¹.

Одним из эффективных методов исследования процессов переноса носителей заряда в диэлектриках вообще и в полимерах в частности является метод нестационарной радиационной электропроводности (НРЭ) [1–3]. По сравнению с методом фотопроводимости он имеет то несомненное преимущество, что применим ко всем без исключения полимерам, а не только к фотопроводящим макромолекулярным соединениям типа поливинилкарбазола (ПВК) [4].

Недавно показано, что НРЭ полимеров (на примере ПММА и ПВХ) в значительной степени определяется молекулярными движениями. Наиболее ярко это влияние обнаруживается при исследовании температурной зависимости НРЭ. Полученные результаты обобщены [5, 6], однако удовлетворительной и физически обоснованной интерпретации они так и не получили.

Настоящая работа посвящена концептуальному анализу вопроса о возможном влиянии молекулярных движений на характеристики транспорта носителей заряда в полимерах.

Применяя общий подход для определения энергии активации задержанной составляющей НРЭ $\gamma_{p3}(t)$, где t_0 – длительность облучения, получим [5] ($v_0 t_0 \gg 100$)

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln \gamma_{p3}(t_0)}{\partial T} = E_g + E_\mu + \alpha E_v + \\ + \alpha kT[\ln(v_0 t_0) - 2\Psi(1 + \alpha) + \Psi(1 - \alpha)] \quad (1)$$

Здесь k – постоянная Больцмана; E_g , E_μ , E_v – энергии активации процесса генерации, сдвига и частотного фактора; $\Psi(x)$ – логарифмическая производная гамма-функции; v_0 – эффективный частотный фактор выхода носителей заряда с ловушек; α – дисперсионный параметр. При $v_0 t_0 \leq 1.0$

$$E = E_g + E_\mu + E_v + \frac{kT}{1 + \alpha} \quad (2)$$

Экспериментально определяется общая энергия активации E . Оценка E_g по теории Онзагера дает значение 0.08–0.1 эВ [5]. В рамках диффузионного приближения $E_\mu \approx -kT$. Отсюда можно определить E_v . В таблице систематизированы полученные таким образом значения E_v для ряда полимеров с указанием необходимой дополнительной информации (в частности, значения v_0 при температуре измерения определены хотя и приближенно, но прямым методом по результатам наносекундных и микросекундных измерений [7]).

При рассмотрении таблицы обращает на себя внимание удивительная близость энергий активации частотного фактора v_0 и молекулярных движений, ответственных за вращение молекулярных групп, выступающих в качестве прыжковых центров.

Переход монокристалл–стекло (т.е. порядок–беспорядок) сопровождается радикальным изменением транспортных свойств исследуемой органической системы. Подвижность носителей заряда, которая была относительно высокой

Результаты изучения молекулярных движений и динамики транспорта носителей заряда в полимерах [5, 6, 8, 9] ($T = 300$ K)

Полимер	α	$v_0, \text{с}^{-1}$	$E_g, \text{эВ}$	$E, \text{эВ}$	$E_v, \text{эВ}$	$E_\beta, \text{эВ}$	T_c, K	$v_0 t_0$
ПВК	0.52	10^7	0.09	0.35	0.37	0.35	495	3×10^3
Полиэпоксипропилкарбазол	0.5	10^7	0.09	0.21	0.16	—	363	3×10^3
ПС	0.2	10^7	0.09	0.17	0.25	0.35	363	3×10^3
ПЭТФ	0.05	10^8	0.09	0.15	—	0.51	353	3×10^4
Полипиромеллитимид	0.25	10^7	0.09	0.19	0.36	0.36	658	3×10^3
Полинафтоиленбензимидазол	0.58	10^6	0.09	0.12	~0	~*	~*	3×10^2
ПЭВД	0.5	3×10^4	~0	0.41	0.55	0.3	193	9
ПТФЭ	0.5	3×10^4	~0	0.11	0.13	—	400	9
ПП	0.5	10^3	~0	0.41	0.45	0.3	190	0.3
ПБ	0.7	10^5	~0	0.6	0.75	0.33	166	30
ПММА	0.5	$10^2\text{--}10^3$	~0	~0	~0	0.72	395	<0.3
ПВХ	~0	$10^2\text{--}10^3$	~0	~0	~0	0.9	355	<0.3
Полиоксациазол	0.45	$10^2\text{--}10^3$	~0	~0	~0	—	>550	<0.3
Ароматический полиамид	0.2	$10^2\text{--}10^3$	~0	0.06	~0.05	—	~540	<0.3

* α , β и γ – молекулярные движения практически отсутствуют. Для ПЭТФ в значении E_v имеется очень большая неопределенность. Для ПММА и ПВХ $E_v \approx E_\beta$ при $T \geq 330$ K.

($\sim 10^{-4}$ м²/В с), резко падает (даже спустя наносекунды после генерации она составляет в ПВК и ПЭТФ только $\sim 10^{-7}$ м²/В с) и начинает зависеть от времени. Для времен $t v_0 \geq 10$ выполняется зависимость $\mu_{\text{эф}}(t) \propto t^{1+\alpha}$ и для описания явлений переноса необходимо использовать выводы модели многократного захвата (дисперсионного транспорта), а НРЭ описывать в рамках модели Роуза–Фаулера–Вайсберга.

Центральное место в неупорядоченной (стеклообразной) системе принадлежит понятию ловушки, которая, по всей видимости, может иметь и чисто структурное происхождение. Согласно гипотезе Бэсслера, в неупорядоченной системе имеет место разброс энергий поляризации прыжковых центров, который формирует то или иное (гауссово или экспоненциальное) энергетическое распределение центров [10].

На наш взгляд, этот подход допускает дальнейшую детализацию. Известно, что при переходе кристалл–стекло в системе сохраняется ближний порядок при полном разрушении дальнего порядка. Так как прыжковый транспорт обеспечивается практически перескоками по ближайшим соседям [10], можно считать, что в стекле (полимере) сохраняется зона переноса соответствующего кристалла, в которой микроскопическая подвижность близка к μ_0 . Однако теперь время жизни квазисвободных электронов (дырок) ограничивается захватом на ловушки, концентрация которых по порядку величины близка к 1% от общего числа центров переноса. Важное место в такой схеме рассуждений придается вели-

чине частотного фактора v_0 . Если бы роль беспорядка сводилась только к энергетическому разбросу, то следовало бы ожидать очень высоких значений v_0 , порядка частоты перескоков по зоне переноса v_{0h} . Эта величина составляет $\sim 10^{11}\text{--}10^{12}$ с⁻¹. Согласно эксперименту, $v_0 \leq 10^9$ с⁻¹, а в некоторых полимерах $v_0 \approx 10^2\text{--}10^3$ с⁻¹ (ПП, ПММА и ПВХ при 300 K) [11].

Здесь следует указать на второе важное следствие перехода кристалл–стекло, связанного с разрыхлением структуры на микроскопическом уровне: доля свободного флюктуационного объема возрастает до 0.02–0.03. В результате в системе появляются полости (микропустоты) различного размера термофлюктуационного происхождения. Соседство такой полости с прыжковым центром приводит к его выделению среди большинства “нормальных” центров, образующих зону переноса, а наблюдаемый энергетический разброс как раз определяет термическую глубину ловушки. Можно предположить, что благоприятная для переноса заряда из зоны на ловушку ситуация резко изменяется после захвата носителя заряда.

Часть высвобождающейся после захвата энергии может пойти на переориентацию молекулярной орбитали на небольшой угол, которого, однако, достаточно для существенного снижения темпа перехода (на 4–10 порядков величины [12]). Без этого допущения мы имели бы не ловушку, а изолированный прыжковый центр, из которого

трудно выйти, но на который и одинаково трудно попасть [13].

В рамках развитых положений становятся хорошо понятными данные таблицы. В полинафтоиленбензимидазоле химическое строение макромолекулы таково, что внутреннее вращение звена полимера невозможно (в главной цепи отсутствуют простые связи C–C). В связи с этим в нем реализуется выход захваченных носителей заряда при "замороженной" неблагоприятной ориентации молекулярных орбиталей ловушек относительно молекулярных орбиталей в зоне переноса и

$$\hat{v}_0 = v_{0h} \Omega_i, \quad (3)$$

где Ω_i – множитель ($\ll 1$), учитывающий снижение темпа перехода за счет ориентационного несоответствия двух орбиталей.

Значение \hat{v}_0 может рассматриваться как низкотемпературный предел v_0 , когда перенос электронов на решетке и их выход из ловушек осуществляется в условиях статического (т.е. фиксированного) беспорядка. Используя значение 10^6 с^{-1} для \hat{v}_0 в полинафтоиленбензимидазоле найдем $\Omega_i \approx 2.6 \times 10^{-7}$.

В ПММА и ПВХ значение $\hat{v}_0 = 10^2\text{--}10^3 \text{ с}^{-1}$ и реализуется при $T \leq 330 \text{ К}$. В этих полимерах Ω_i возможно еще ниже на 3–4 порядка, чем в ПНБИ. Подобная же ситуация наблюдается и в полиоксадиазоле и ПА практически во всем температурном диапазоне измерений. Однако при $T \geq 350 \text{ К}$ v_0 в ПММА и ПВХ увеличивается и сравнивается с частотой β -релаксационных переходов. Вращение звеньев (или молекулярных групп) снимают ограничения на переходы по чисто ориентационным соображениям, и при $v_0 \geq 10 \times \hat{v}_0$ можно положить, что $v_0 \approx v_\beta$.

В стеклообразных полимерах ПВК, полиэпоксипропилкарбазоле, полипиромеллитимиде и ПС значение v_0 , видимо, много больше \hat{v}_0 и во всем температурном диапазоне измерений v_0 практически совпадает с частотой β - и γ -релаксационных переходов.

ПЭВД, ПП и ПБ находятся в высокоэластическом состоянии уже при комнатной температуре, которая по крайней мере на 107 К выше T_c . Природа прыжковых центров в этих полимерах неизвестна, но предполагается, что в качестве таких выступают участки макромолекул, включающие несколько (4–6) элементарных звеньев [14]. Как видно из данных таблицы, энергия активации $E_v = 0.45\text{--}0.75 \text{ эВ}$ в указанных полимерах даже выше энергии активации β - и α -релаксационных переходов. В ПБ E_v превышает даже энергию активации ($\sim 0.65 \text{ эВ}$) распада локальных фи-

зических узлов [8]. Это не удивительно, поскольку интенсивность сегментального движения уже значительна при столь высоких температурах (максимальная температура $\sim 380 \text{ К}$ уже близка к температуре текучести ПЭВД, ПП и ПБ).

Предельное поведение НРЭ при очень высоких температурах (уже в области вязкотекучести полимеров) возможно, соответствует отклику диэлектрических жидкостей и масел, когда $\alpha \rightarrow 1.0$, а $v_0 \rightarrow 10^{11}\text{--}10^{13} \text{ с}^{-1}$; формально НРЭ может описываться в рамках безловушечного диэлектрика с ионной электропроводностью.

Показано, что энергия активации вращения спинового зонда ($M \approx 200$), а значит и любой низкомолекулярной добавки близкого размера (амины, изопропилкарбазол), достаточно мала ($\sim 0.05\text{--}0.1 \text{ эВ}$), а частота вращений умеренно велика $\sim 10^8 \text{ с}^{-1}$. Очевидно, что при температурах ниже T_c , когда молекулярные перемещения макромолекул или сегментов заморожены, вращение низкомолекулярных добавок происходит в структурных дефектах полимера, т.е. дырках (полостях) соответствующего размера [15]. Подобное вращение эффективно устраняет затрудненность выхода захваченных дырок из ловушек ($\Omega_i \rightarrow 1.0$) и частотный фактор приобретает значения не ниже 10^8 с^{-1} . Если сравнивать картину переноса дырок в ПВК и молекулярном растворе изопропилкарбазола в ПК (при том же среднем расстоянии между карбазольными группами $\sim 0.9 \text{ нм}$), то окажется, что значения μ_0 в обоих случаях близки (как это и наблюдается экспериментально [16]), но частотный фактор v_0 в ПВК при 300 К на 2–3 порядка ниже. Различие еще более возрастает при пониженных температурах, поскольку энергия активации вращения (либрации) карбазольных групп ($\sim 0.35 \text{ эВ}$) [17] в составе макромолекулы существенно выше, чем в статической полости стеклообразного ПК ($\sim 0.1 \text{ эВ}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 96.
2. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 104.
3. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 1. С. 168.
4. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсибилизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980.
5. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С. Радиационная электрофизика органических диэлектриков. М.: Энергоатомиздат, 1989.
6. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С., Саенко В.С. Электрические явления при облучении полимеров. М.: Энергоатомиздат, 1985.
7. Тютнев А.П., Абрамов В.Н., Дубенсков П.И., Саенко В.С., Ванников А.В., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 6. С. 509.

8. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
9. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
10. Bässler H. // Phys. status solidi B. 1993. V. 175. № 1. P. 15.
11. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Боев С.Г. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 8/9. С. 54.
12. Slowik J.H., Chen I. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 8. P. 4467.
13. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986.
14. Ванников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
15. Эмануэль Н., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
16. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. Пер. с англ. под ред. Силиньша Э.А., Франкевича Е.Л. М.: Мир, 1985. Т. 2.
17. Pochan J.M., Hinman D.F., Nash K.J. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 10. P. 4115.

Effect of Molecular Motions on the Transport of Excess Charge Carriers in Polymers

A. P. Tyutnev* and D. N. Sadovnichii**

*Research Institute of High Voltages, Tomsk Polytechnical University, pr. Lenina 2a, Tomsk, 634050 Russia

**SOYUZ Federal Center of Double-Purpose Technologies, ul. Sovetskaya 6, Dzerzhinskii, Moscow oblast, 140056 Russia

Abstract—Experimental data on the temperature variation of nonstationary radiation-induced electric conductivity in some polymers, irradiated in the low-signal regime with a pulse duration of 0.3 ms, are analyzed. It is established that the activation energy of the effective frequency factor is close to that of retarded rotation of the molecular groups that serve as hopping centers for the charge carriers. A hypothesis is suggested, which explains very low values of the effective frequency factor in polymers (10^2 – 10^4 s $^{-1}$ for the hopping frequency of 10^{11} – 10^{13} s $^{-1}$ in the charge transfer band) as compared to doped polymer matrices with the same hopping centers (where the frequency factor is not less than 10^8 s $^{-1}$)