

УДК 537.314 : 537.312

© 1993

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРЕ

К. А. Верховская, А. Ч. Саидов

Измерена дрейфовая подвижность электронов μ в сегнетоэлектрическом сополимере винилиденфторида с трифторэтиленом (ВДФ/ТрФЭ), допированным орто-динитробензолом (о-ДНБ). При $E = 1.4 \cdot 10^8$ В/м и $T = 300$ К $\mu \approx 3 \cdot 10^{-10}$ м²/В·с, значение подвижности не изменяется при повышении температуры до 383 К.

В отличие от [1, 2], где изучался электронный перенос в полимерных малополярных матрицах ($\epsilon \approx 3$), в настоящей работе электронный транспорт исследовался в сегнетоэлектрическом сополимере ВДФ/ТрФЭ, обладающем спонтанной поляризацией $P_S \approx 70$ мКл/м². (Коэрцитивное поле $E_c \approx 70$ МВ/м, $\epsilon \approx 10$). Край собственного поглощения сополимера ВДФ/ТрФЭ находится в УФ-области (<170 нм), и чистые пленки ВДФ/ТрФЭ не обладают заметной фоточувствительностью. В [3-5] получены фотопроводящие пленки ВДФ/ТрФЭ путем сенсibilизации сополимера различными красителями. Для того чтобы не осложнять измерения транспортных характеристик, в настоящей работе исследовались несенсibilизированные красителями пленки. В сополимер вводились только транспортные центры, а носители заряда инжектировались в пленку из генерационного слоя, нанесенного на ее поверхность.

В качестве объектов исследования были использованы сополимеры ВДФ/ТрФЭ (60/40) фирмы «Atochem» (Франция), структура и сегнетоэлектрические свойства которых подробно изучены [6]. Известно, что для ВДФ/ТрФЭ (60/40) размытый фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую наблюдается при $T \approx 370$ К. Пленки для исследования толщиной $d = 1.5 \div 2.5$ мкм готовили нанесением раствора полимера и допанта в ацетоне на кварцевые подложки с электропроводящим слоем SnO₂. На свободную поверхность пленки напылялся генерационный слой фталоцианина меди (P_cCu) толщиной ~0.3 мкм, и на него термическим вакуумным напылением наносился серебряный противоэлектрод.

Прямым времяпролетным методом регистрировали кривые переходных токов, из которых определяли время пролета t_n носителей заряда через образец под действием приложенной разности потенциалов. Носители заряда генерировали в тонком слое P_cCu при облучении лазерным импульсом через прозрачный SnO₂-электрод. (Использовался импульс N₂-лазера длительностью 10 нс, $\lambda = 337$ нм). Под действием приложенной разности потенциалов пакет носителей двигался от Ag-электрода к SnO₂-электроду. Переходной ток регистрировался с помощью запирающего осциллографа С8-13 [7]. Методика позволяла рассматривать процессы при временах > 2 мкс. Измерительная ячейка позволяла проводить измерения при различных температурах с точностью 0.1°. Толщину слоев d измеряли на микроинтерферометре МИИ-4. Для предотвращения улетучивания допанта из пленки образцы покрывали слоем поливинилового спирта.

Для исследования переноса носителей заряда в сегнетоэлектрическом сополимере ВДФ/ТрФЭ использовали различные молекулы в качестве транс-

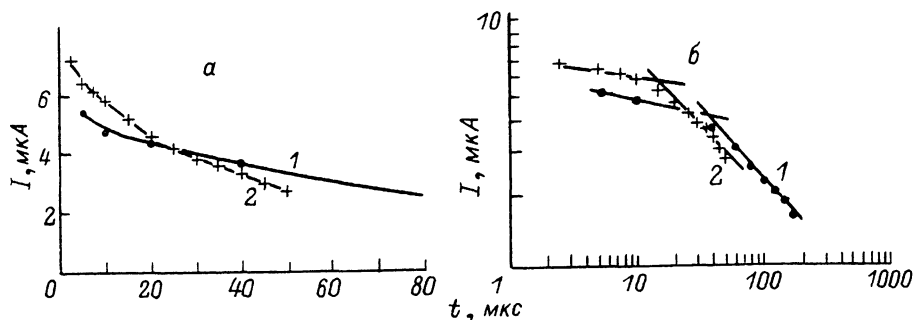


Рис. 1. Кривые переходных токов в пленках ВДФ/ТрФЭ: *o*-ДНБ в линейных (а) и двойных логарифмических координатах (б) при положительной полярности на SnO₂-электроде.

1 — $E = 1.4 \cdot 10^8$ В/м, $T = 295$ К, $d = 1.6$ мкм; 2 — $E = 2.9 \cdot 10^8$ В/м, $T = 295$ К.

портных центров. Трифениламин (ТФА) — одна из самых распространенных транспортных добавок — вводился в сополимер до 1.5 вес.%. (При больших концентрациях ТФА выкристаллизовывался, что приводило к помутнению пленки). Пленки, допированные ТФА, обнаруживали фоточувствительность, однако μ измерить не удалось, по-видимому, из-за малой концентрации ТФА, а значит, большого расстояния между транспортными центрами R ($R \approx N^{-1/3}$, где N — число транспортных центров в единице объема).

В отличие от ТФА орто-динитробензол (*o*-ДНБ) удалось ввести в сополимер до 10—12 вес.%. Молекула полярного *o*-ДНБ (дипольный момент 6Д) является транспортным центром для электронов, тогда как ТФА — транспортный центр для дырок. Поэтому переходной ток в пленках с *o*-ДНБ наблюдался при положительной полярности на SnO₂-электроде. В области электрических полей $E \approx 2 \div 8 \cdot 10^7$ В/м пленки ВДФ/ТрФЭ: *o*-ДНБ фоточувствительны, однако время пролета электронов определить не удастся. В области больших полей ($E = 1 \div 3 \cdot 10^8$ В/м) кривые переходных токов имеют вид, приведенный на рис. 1, а. Кривые переходных токов, построенные в двойных логарифмических координатах (рис. 1, б), имеют два линейных характерных участка, по пересечению которых определялось время пролета t_n носителей. Уменьшение t_n с увеличением E (рис. 1, б) свидетельствует о том, что действительно по кривым переходного тока измеряется время пролета электронов между инжектирующим и коллекторным электродами.

Дрейфовую подвижность носителей заряда определяли по формуле

$$\mu = \frac{d}{Et_n}, \quad (1)$$

где d — толщина образца; $\mu \approx 3 \cdot 10^{-10}$ м²/В·с при $E = 1.4 \cdot 10^8$ В/м и $T = 300$ К.

Исследование температурной зависимости подвижности электронов в пленках ВДФ/ТрФЭ с добавкой 10 вес.% *o*-ДНБ показало, что μ не зависит от температуры в широком диапазоне температур (рис. 2). В ВДФ/ТрФЭ (60/40): *o*-ДНБ наблюдается фазовый переход в области $\sim 370 \div 380$ К. При этом резко изменяется диэлектрическая проницаемость ϵ , что может повлиять на транспорт носителей заряда. Однако эффект изменения подвижности при изменении ϵ в пленках с *o*-ДНБ не обнаружен ни при нагревании, ни при охлаждении.

Обычно полевые и температурные зависимости μ в полимерных системах хорошо описываются эмпирическим выражением [8]

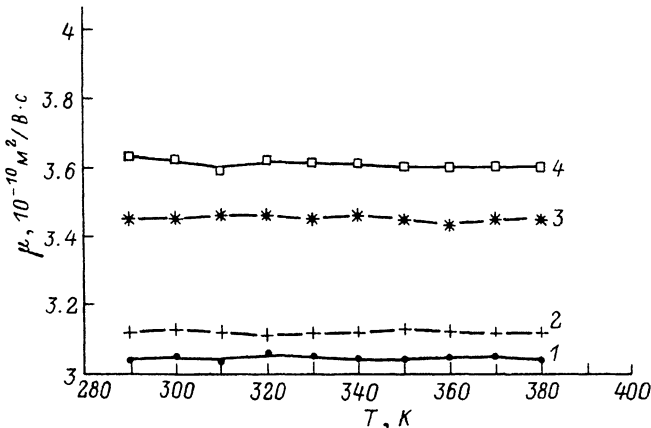


Рис. 2. Зависимости дрейфовой подвижности электронов μ от температуры в пленках ВДФ/ТрФЭ: α -ДНБ при напряженностях электрического поля $E = 1.4 \cdot 10^8$ (1), $1.75 \cdot 10^8$ (2), $2.2 \cdot 10^8$ (3), $2.9 \cdot 10^8$ В/м (4).

$$\mu = \mu_0 \exp \left[\frac{\beta}{k} (E^{0.5} - E_0^{0.5}) (T^{-1} - T_0^{-1}) \right], \quad (2)$$

где μ_0 , E_0 , T_0 — характерные для данной системы параметры; k — константа Больцмана,

$$\beta = \frac{e^{1.5}}{(\pi \epsilon \epsilon_0)^{0.5}} \quad (3)$$

является коэффициентом Пула—Френкеля.

В соответствии с выражением (2) полевая зависимость μ спрямляется в координатах $\lg \mu - E^{0.5}$. Как видно из рис. 3, величины μ при различных E также согласуются с этой зависимостью. Рассчитанная из наклона прямой величина β составляет $1.4 \cdot 10^{-4}$ эВ·В^{-0.5}·м^{0.5}, тогда как при подстановке в (3) $\epsilon = 10$ величина β составляет $2.4 \cdot 10^{-5}$. Если учесть, что рабочие поля лежат в диапазоне $1.4 \cdot 10^8 - 2.9 \cdot 10^8$ В/м, что существенно превышает коэрцитивное поле E_c сополимера, то можно предположить, что в выражении для β следует учесть зависимость ϵ от поля. В этом случае рассчитанное значение β будет больше.

Что касается температурных измерений, следует подчеркнуть, что обычно измерения подвижностей проводятся при температурах, отвечающих условию $T < T_0$. В данном полимере, по-видимому, T_0 меньше, чем в других полимерных системах, т. е. температура измерений $> T_0$. В этом случае, как следует из (2), μ не зависит от температуры. Физический смысл T_0 до настоящего времени неясен. Тем интереснее обнаруженный для данной системы факт низкого значения T_0 , позволяющий проводить измерения в области температурной независимости подвижности μ .

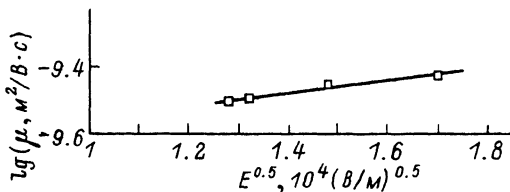


Рис. 3. Зависимость дрейфовой подвижности электронов от напряженности электрического поля для пленок ВДФ/ТрФЭ: α -ДНБ при 300 К.

Список литературы

- [1] Vannikov A. V., Kryukov A. Yu., Tyurin A. G., Zhuravleva T. S. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1989. V. 115. P. K47—K51.
- [2] Kryukov A. Yu., Saidov A. Ch., Vannikov A. V. // *Thin Solid Films*. 1992. V. 209. P. 84—91.
- [3] Верховская К. А., Бунэ А. В. // *ФТТ*. 1991. Т. 33. № 6. С. 1659—1664.
- [4] Verkhovskaya K. A., Bune A. V., Fridkin V. M., Legrand J. F. // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. P. 2532—2533.
- [5] Bune A. V., Fridkin V. M., Verkhovskaya K. A., Legrand J. F. // *Ferroelectrics Letters*. 1991. V. 12. P. 103—107.
- [6] Wang T. T., Herbert J. M., Glass A. M. *The Applications of Ferroelectric Polymers*. Glasgow and London, 1988. 387 p.
- [7] Тюрин А. Г., Дубенсков П. И., Журавлева Т. С., Церевский А. В., Ванников А. В. // *Хим. физика*. 1987. Т. 6. № 9. С. 1236—1240.
- [8] Pfister G. // *Phys. Rev. B*. 1977. V. 16. N 8. P. 3676—3681.

Институт кристаллографии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
10 августа 1992 г.