

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 537.226.83; 539.216.2

© 1991

ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ,  
СОДЕРЖАЩЕМ ПРИМЕСИ

А. И. Драчев, С. З. Бубман, И. В. Разумовская

Вопрос о механизме переноса заряда в аморфных полимерах до сих пор остается дискуссионным [1]. Имеющиеся экспериментальные данные не дают достаточных оснований для того, чтобы отдать предпочтение ионной [2] или электронной [3] проводимости. Полиметилметакрилат (ПММА), имеющий по данным оптических исследований достаточно широкую запрещенную зону (более 5 эВ) и являющийся поэтому классическим примером аморфного диэлектрика, давно служит объектом подробного изучения [4-7]. В зависимости от температурного интервала исследований и напряженности электрического поля авторы придерживаются ионного (выше температуры стеклования) [4] и электронного (инжектируемые электроны при напряженностях поля выше  $10^3$  В/мм) [3, 5] механизмов проводимости. В последнем случае введенная в образец примесь рассматривается как дополнительная ловушка инжектированного в образец носителя заряда [6]. В слабых полях в сополимере метилметакрилат-акрилат никеля обнаружено термическое активирование носителей при появлении дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне [7]. Однако механизм такой проводимости детально не рассматривался.

Таким образом, несмотря на большое количество исследований по проводимости аморфного ПММА, вопрос о механизме переноса заряда и влиянии на него примесей остается открытым и требует дальнейших исследований.

Исследования процессов переноса заряда проводились методами термостимулированной проводимости (ТСП) и термостимулированной деполяризации (ТСД) на ПММА, синтезированном в лабораторных условиях в отсутствие инициатора (ИНЭОС АН СССР) и без введения каких-либо добавок.

Образцы в виде пластинок толщиной 200 мкм получали прессованием под давлением 200 атм при температуре 160 °С в течение 30 мин с последующим охлаждением в прессформе. В качестве примесей использовались молекулярный йод ( $J_2$ ), проявляющий акцептирующие свойства [8], и молекулы 1-окси-9,10-антрахинона (ОАХ). Внедрение примесей осуществлялось по технологии, описанной в [9]. Концентрация рассчитывалась по величине максимума полосы поглощения в районе 377 нм — для ОАХ и 370 нм — для молекул йода с учетом коэффициента экстинкции. Измерение электрической проводимости образцов ПММА проводилось в температурном интервале от 300 К до 400 К в режиме медленного нагрева со скоростью 0.2 град/мин в электрических полях 50 В/мм.

Для измерения токов ТСД пластинки ПММА поляризовались во внешнем электрическом поле напряженностью 1500 В/мм при температуре 428 К в течение трех минут и охлаждались со скоростью 2 град/мин в том же поле до комнатной температуры, после чего поле снималось. Термограммы ТСД измерялись в режиме линейного нагрева со скоростью 2 град/мин.

Температурная зависимость величины электропроводности ПММА имеет экспоненциальный характер и спрямляется в определенном интервале в координатах  $\ln \sigma - T^{-1}$  (рис. 1, кривая 1). Увеличение концентрации йода в образце приводит к росту электропроводности, уменьшению энергии ее активации (рис. 1, кривые 2—5) и появлению второго максимума на термограмме ТСД в районе 405 К (рис. 1, вставка, кривые 2—5), который связывают с образованием пространственного заряда ( $\rho$ -процесс) [10].

Влияние молекул  $J_2$  на величину  $\rho$ -максимума ТСД ранее наблюдалось и для других полимеров [8, 11]. Известно, что молекулы йода имеют достаточно низкую вакантную молекулярную орбиталь с потенциалом ионизации 7.8 эВ [12] и обладают значительным средством к электрону.

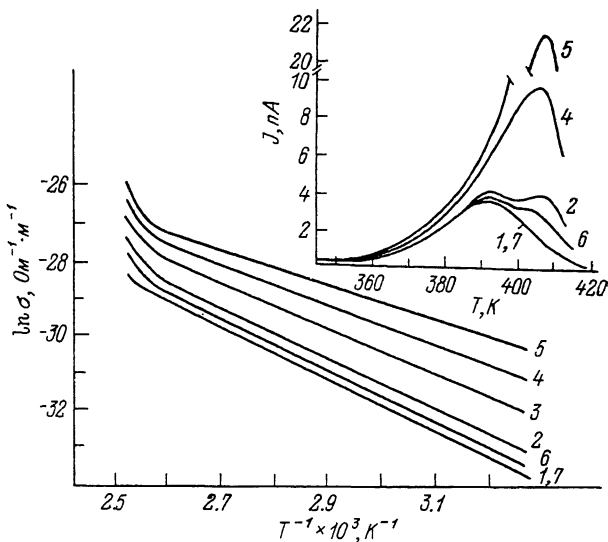


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности и термограммы тока ТСД (на вставке) ПММА, содержащего примеси.

Концентрация  $J_2$  ( $10^{-3}$  моль/л): 0 (1); 1.4 (2, 6, 7); 3.2 (3); 6.6 (4); 10 (5). Концентрация ОАХ ( $10^{-3}$  моль/л): 0 (2); 0.7 (6); 1.5 (7).

Это приводит к захвату йодом слабо локализованного  $n$ -электрона макромолекулы ПММА, имеющего более низкий потенциал ионизации  $\sim 6.5$  эВ [13]. В образующемся комплексе с переносом заряда (КПЗ)  $J_2$  выступает в качестве акцептора.

Влияние акцептирующих примесей на электропроводность в неупорядоченных диэлектриках рассматривалось неоднократно [14, 15]. Полученные нами концентрационные зависимости энергии активации электропроводности наилучшим образом описываются в рамках прыжкового механизма [15]. На рис. 2 представлена зависимость энергии активации процесса проводимости ПММА от отношения в степени  $1/4$  концентрации акцепторов (йода)  $N_A$  к концентрации локализованных состояний  $n$ -электронов  $N$  в объеме ПММА. Подобная зависимость наблюдается в полупроводниках при низких температурах, когда основной вклад в проводимость вносят прыжки электронов по находящимся в запрещенной зоне локализованным состояниям при слабой степени компенсации  $K \ll 1$ . Для исследуемых нами образцов это условие выполняется ( $K = (N_A/N) < < 10^{-3}$ ).

Акцептирующее действие йода может быть нейтрализовано введением в образец дополнительных примесей. Нами обнаружено, что такой примесью по отношению к  $J_2$  являются молекулы ОАХ, введение которых в ПММА, содержащий йод, приводит к уменьшению электропроводности (рис. 1, кривые 2, 6) с одновременным уменьшением интенсивности  $\rho$ -максимума тока ТСД (рис. 1, вставка). Начиная с концентрации ОАХ, равной

концентрации  $J_2$ , и выше электропроводность совпадает с проводимостью образца без примесей (рис. 1, кривая 7), а максимум тока ТСД полностью исчезает (рис. 1, вставка). Таким образом, электропроводность образца, энергия ее активации и интенсивность максимума тока ТСД зависят от разности между концентрациями молекул йода и ОАХ, определяющей концентрацию оставшихся молекул  $J_2$ , способных акцептировать электроны.

В качестве акцептирующей примеси в ПММА может выступать инициатор, аналогичные свойства которого отмечались и ранее [16]. Введение

молекул ОАХ в ПММА, содержащий инициатор в концентрации  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л приводит, как это было показано нами во второй серии измерений, к таким же изменениям токов ТСП и ТСД, какие получены для образцов,

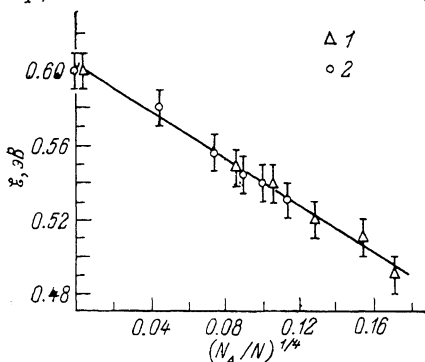


Рис. 2. Зависимость энергии активации электропроводности ПММА как функции концентрации акцептирующей примеси.

1 — образец, содержащий  $J_2$ ; 2 — содержащий инициатор.

содержащих  $J_2$  и ОАХ. Зависимость энергии активации электропроводности определяется, как и в случае с  $J_2$ , концентрацией инициатора, не потерявшего акцептирующие свойства (рис. 2). Потеря инициатором акцептирующих свойств связана с его взаимодействием с молекулами ОАХ, что было подтверждено нами методами оптической спектроскопии [17].

Таким образом, есть основание предположить, что в аморфном ПММА возможен прыжковый механизм переноса заряда, в котором определенную роль играют примеси, способные образовывать КПЗ с макромолекулами полимера.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Гольдаде В. А., Пинчук А. С. Электретные пластмассы: физика и материаловедение. Минск, 1987. С. 9—31.
- [2] Шуваев В. П., Сажин Б. И., Скурихина В. С. // Высокомолекуляр. соединения. 1975. А17. № 5. С. 1058—1063.
- [3] Walden R. H. // G. Appl. Phys. 1972. V. 43. N 3. P. 1178—1186.
- [4] Adamec V., Calderwood G. H. // G. Appl. Phys. 1978. V. 11. P. 781—800.
- [5] Fabish J. G., Duke C. B. // G. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 2. P. 1247—1249.
- [6] Jawansi A., Kinawy N., Badz S. G. M. // Polym. Bull. 1988. V. 9. N 5. P. 509—512.
- [7] Sayyah S. M., Khaled M. A., Sabry A. G., Sabbah G. A. // Acta polym. 1989. Bd 40. N 4. P. 293—294.
- [8] Gain K., Rastogi A. C., Chopra K. L. // Phys. Stat. Sol. (a). 1973. V. 20. P. 167—175.
- [9] Некрасов В. В., Нурмухаметов Р. Н., Шигорин Д. Н. // ДАН СССР. 1983. Т. 272. № 2. С. 354—357.
- [10] Ван Тюрнхатт Й. Электреты / Пер. с англ. под ред. Г. Сесслера. М., 1983. С. 105—270.
- [11] Mehendru P. C., Gain K., Mehendru P. G. // Phys. 1976. D9. P. 83—89.
- [12] П. Пингсийм. Флуоресценция и фосфоресценция / Пер. с англ. под ред. С. И. Вавилова. М., 1951. С. 128—130.
- [13] Рао У. Н. Р. Электронные спектры в химии / Пер. с англ. под ред. Я. М. Варшавского. М., 1964. С. 40.
- [14] Mott N. F. // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. N 2. P. 203—208.
- [15] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. // УФН. 1975. Т. 117. В. 3. С. 401—435.
- [16] Шайхутдинов Ш. К., Шупик А. Н., Фуршман Э. А. и др. // ЖВС. 1988. А. 30. № 2. С. 257—261.
- [17] Драчев А. И., Бубман С. З., Разумовская И. В. // Тез. докл. III конф. научно-учебного центра университета Дружбы народов «Применение физико-химических методов исследования в науке и технике». Часть 1. 1990. С. 138.

Московский государственный педагогический институт им. В. И. Ленина  
Москва

Поступило в Редакцию  
27 июня 1990 г.