

05;06;12

Термостимулированное переключение в пленках электроактивных полимеров

© А.Ф. Пономарев,¹ В.А. Красильников,¹ М. Васильев,¹ А.Н. Лачинов²¹ Бирский государственный педагогический институт,
452453 Бирск, Россия² Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
450075 Уфа, Россия
e-mail: lachinov@anrb.ru

(Поступило в Редакцию 24 декабря 2002 г. В окончательной редакции 23 апреля 2003 г.)

Проведено исследование электронного переключения в пленках полимера полидифениленфталата, индуцированного термической ионизацией электронных ловушек. Были использованы два метода: термостимулированных токов и токов термостимулированной деполяризации. Установлена корреляция между полученными спектрами. Для интерпретации результатов измерений были использованы результаты измерений температурных зависимостей инфракрасных спектров поглощения в условиях, подобных условиям измерения термостимулированных явлений. Сопоставление полученных результатов позволило идентифицировать электронные ловушки с конкретной молекулярной группой полимера и сделать вывод о важной роли критической концентрации объемного избыточного заряда в возникновении высокопроводящего состояния с полимере.

Явления зарядовой неустойчивости, обнаруженные в некоторых электроактивных полимерах [1-4] и приводящие к возникновению в них аномально высокой локальной проводимости, представляют большой теоретический и практический интерес. Однако до сих пор отсутствует общепризнанное представление о физическом механизме этого явления, несмотря на довольно широкий спектр предложенных моделей [5-8].

На основе анализа экспериментальных результатов, полученных при исследовании эффекта переключения в системе металл-полимер-металл, в которых в качестве инициирующих воздействий использовались давление [9], электрическое поле [10] или изменялись граничные условия [11], можно прийти к выводу о том, что самому переходу в высокопроводящее состояние предшествует стадия накопления неравновесного объемного заряда. Возможность трансформации энергетического спектра электронов в результате инжекции заряда в полимерные пленки была ранее теоретически обоснована и подтверждена экспериментально в ряде работ [12,13].

Однако инжекция не единственно возможный механизм изменения объемного заряда полимерной пленки. Например, в [14] концентрация объемного заряда изменялась за счет облучения пленки электронным пучком.

В [15,16] была показана возможность измерения термостимулированного тока (ТСТ). Однако результаты этих работ не позволяют сделать достоверные выводы о связи электронных ловушек с молекулярной структурой полимерного материала.

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение спектров ТСТ и ТСД (термостимулированной деполяризации) в полимерных пленках в зависимости от толщины образцов и скорости изменения температуры

и выявления связи термостимулированных явлений с эффектом электронного переключения.

В качестве объекта исследования были использованы полимеры класса поли(фталидилиденарилен)ов [17], в которых ранее наблюдались интересные явления, связанные с возникновением высокопроводящего состояния [18,19]. Пленка полимера наносилась на подложку из полированного стекла с плоским электродом [11]. Экспериментальный образец представлял собой систему металл-полимер-металл типа „сэндвич“. Изменения спектров ТСТ и ТСД производились в соответствии с требованиями стандартных методик [20].

Типичные результаты измерений термостимулированных токов, протекающих через полимерную пленку при заданной скорости ее измерения, приведены на рис. 1. На полученных зависимостях можно выделить три характерных участка. Первый участок расположен в диапазоне от 150 до 250 К. На этом участке наблюдаются флуктуационные возбуждения тока относительно небольшой амплитуды. Вторым участком (250–300 К) характеризуется увеличением угла наклона кривой на зависимости $I(T)$ и возрастанием амплитуды флуктуаций. В этой области температур имеется локальный максимум тока. На следующем участке при температурах выше 300 К ток через образец лавинообразно возрастает и происходит переход в высокопроводящее состояние. Дальнейшее увеличение температуры не вызывает существенного изменения проводимости полимера. Уменьшение толщины полимерной пленки (рис. 1, кривая 2) приводит к незначительному увеличению регистрируемого тока во всем диапазоне температур и незначительному смещению температуры перехода в высокопроводящее состояние в область низких температур. При малой скорости нагрева (кривая 3) переход в высокопроводящее

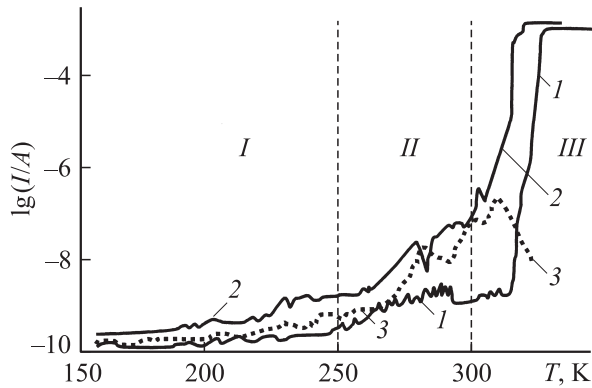


Рис. 1. Зависимость термостимулированного тока от температуры. Толщина образцов: 1 — 1.5, 2 — 1 μm , 3 — относится к образцу 2 при скорости изменения температуры 1 K/min. Скорость изменения температуры 5 K/min.

состояние не происходит. Термостимулированные процессы в исследуемых полимерных образцах могут быть обусловлены не только ионизацией электронных состояний в запрещенной зоне полимера, но и существенным влиянием изменения подвижностей фрагментов молекул в области характеристических температур.

Для выявления этого фактора были проведены измерения токов термодеполяризации тех же образцов, спектры которых представлены на рис. 2. На этих зависимостях можно выделить те же три области, что и на зависимостях термостимулированных токов (рис. 1).

Сопоставление результатов показанных на рис. 1, 2 позволяет сделать следующие выводы. В области низких температур (до 250 K) подвижность фрагментов молекулярных цепей, которая хорошо проявляется на спектрах термостимулированной деполяризации, дает слабый вклад в термостимулированный ток. В области температур от 250 до 300 K сигнал ТСД практически отсутствует, в то время как на спектрах термостимулированных токов формируется локальный максимум. Возможно, это свидетельствует о ионизации электронных состояний, не связанных с подвижными фрагментами молекулярных цепей. Наилучшее совпадение рассматриваемых спектров наблюдается при температурах

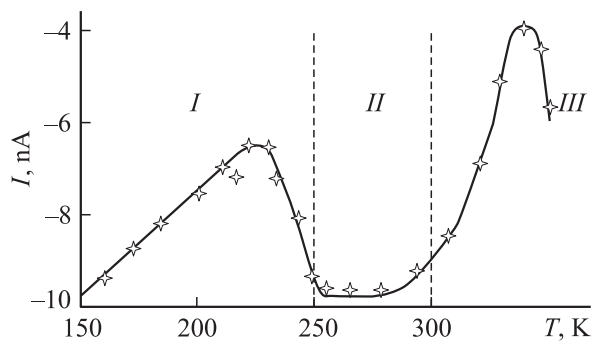


Рис. 2. Зависимость тока термодиполяризации от температуры. Скорость изменения температуры 5 K/min.

выше 300 K и малой скорости изменения температуры. Изменения температурных зависимостей инфракрасных спектров пленок поли(фталидилиденарилен)ов, осуществленные в [15], показали, что наибольшие изменения происходят в области частот $\nu \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ при температурах, близких к 250 и 300 K. В этой области спектра наблюдается двойная линия 1595–1608 cm^{-1} , типичная для осцилляций C=C-связей фенильного кольца бокового фталидного фрагмента [21–23]. Наблюдающиеся при нагревании изменения в ИК спектре ПФБ, вероятно, вызваны релаксационными возбуждениями колебаний этих связей.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что „высокотемпературный“ тип термостимулированной деполяризации обусловлен термоактивацией бокового фталидного фрагмента макромолекулы. Этот процесс сопровождается ионизацией электронных ловушечных состояний и поэтому наблюдается в спектре термостимулированного тока в виде пика тока, а при большой скорости нагрева происходит переход в высокопроводящее состояние при температуре, соответствующей максимуму тока в спектре ТСТ.

Анализ полученных в настоящей работе результатов показал, что переход в высокопроводящее состояние в полимерной пленке сопровождается аномально большим внутримолекулярным возбуждением, которое проявляется в увеличении амплитуды линий в колебательном спектре макромолекул. Причем это возбуждение происходит в боковом фталидном фрагменте. Оно сопровождается возникновением пиков в спектрах термостимулированной деполяризации и термостимулированного тока. Объяснение подобной корреляции может быть дано при анализе результатов квантово-химических расчетов плотности электронных состояний и оптимизированной геометрии молекулы полидифениленфталита, выполненном в [24]. В этой работе было показано, что захват избыточного электрона боковым фталидным фрагментом может привести к следующим последствиям: молекула переходит в новое энергетически устойчивое положение с иной геометрией, а в области запрещенных энергий возникают глубокие электронные состояния. По-видимому, резкое увеличение интенсивностей линий именно бокового фталидного фрагмента в колебательном спектре полимера отражает факт перехода молекулы в новое состояние в результате захвата электрона на молекулярную ловушку. Поэтому интервал температур, в котором регистрируются максимальные амплитуды в инфракрасном спектре, хорошо коррелируют с областью температур II и III на спектрах термостимулированного тока и термостимулированной деполяризации. Таким образом, экспериментально показано, что в пленочных образцах полидифениленфталита электронное переключение из низкопроводящего состояния в высокопроводящее может происходить в результате объемной термоионизации ловушек. Этот процесс сопровождается значительным увеличением амплитуды внутримолекулярных колебательных движений в боковых фталидных фрагментах

молекулы, что может служить подтверждением высказанного ранее предположения о возможном механизме трансформации электронного спектра макромолекулы в процессе подобного электронного перехода.

Список литературы

- [1] *Pender L.F., Flening R.G.* // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46. N 8. P. 3426–3431.
- [2] *Ениколопан Н.С., Берлин Ю.А., Бешенко С.И.* и др. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 33. Вып. 10. С. 508–511.
- [3] *Тучкевич В.М., Ионов А.Н.* // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 16. С. 90–94.
- [4] *Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М.* // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. Вып. 2. С. 742–745.
- [5] *Григорьев Л.Н.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 10. С. 45–50.
- [6] *Elyashevich A.M., Kiselev A.A., Liapzev A.V.* et al. // Physics Lett. A. 1993. Vol. 156. N 1, 2. P. 111–113.
- [7] *Eagles D.M.* // Physica C. 1994. Vol. 225. P. 222–234.
- [8] *Пономарев О.А., Шиховцева Е.С.* // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 107. Вып. 2. С. 637–648.
- [9] *Lachinov A.N., Zherebov A.Yu., Kornilov V.M.* // Synth. Metals. 1991. Vol. 44. P. 111–113.
- [10] *Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М.* // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. С. 187–193.
- [11] *Корнилов В.М., Лачинов А.Н.* // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. Вып. 4. С. 1513–1529.
- [12] *Duke C.B., Fabish T.J.* // Phys. Rev. Lett. 1976. Vol. 37. N 16. P. 1075–1078.
- [13] *Fabish T.J., Saltsburg H.M., Hair M.L.* // J. Appl. Phys. 1976. Vol. 47. N 3. P. 930–939.
- [14] *Корнилов В.М., Лачинов А.Н.* // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 61. Вып. 6. С. 504–507.
- [15] *Lachinov A.N., Zherebov A.Yu., Zolotukhin M.G.* // Synth. Metals. 1993. Vol. 59. P. 377–386.
- [16] *Zherebov A., Lachinov A., Kornilov V.* // Synth. Metals. 1997. Vol. 84. P. 917–920.
- [17] *Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Салазкин С.Н.* и др. А.С. № 743989. Б.И. 1981. № 20.
- [18] *Юнов А.Н., Лачинов А.Н., Ривкин М.М.* et al. // Sol. St. Commun. 1992. Vol. 82. N 8. P. 609–611.
- [19] *Ионов А.Н., Лачинов А.Н., Ренч Р.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 14. P. 69–76.
- [20] *Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г.* Термостимулированные токи в неорганических веществах. Новосибирск: Наука, 1979. 336 с.
- [21] *Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А.* и др. // ДАН. 1982. Т. 262. № 2. С. 355–359.
- [22] *Салазкин С.Н., Рафиков С.Р.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1981. № 5. С. 27–34.
- [23] *Zolotukhin M.G., Panasenko A.A., Sultanova V.S.* et al. // Makromol. Chem. 1985. Vol. 186. P. 1747–1753.
- [24] *Johansson N., Lachinov A.N., Stafstrom S.* et al. // Synth. Metals. 1994. Vol. 67. 319–322.