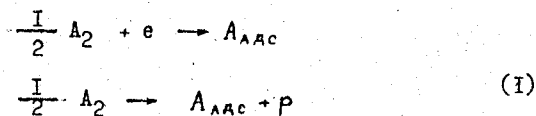


НЕКОТОРЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Л.И.БОГУСЛАВСКИЙ, В.Б.МАРГУЛИС

Несомненно, что поверхностные свойства органических полупроводников весьма важны как сами по себе, так и для понимания процессов, происходящих в объеме. Наиболее ярко эта мысль была выражена в одной из статей Г.Калмана и М.Поупа, которая так и называлась: "Изучение объемной проводимости, контролируемой поверхностью" [1]. Ясно, что влияние состояния поверхности и процессов, происходящих на поверхности, особенно сильно в случае материалов, обладающих малой собственной проводимостью. Возникновение дополнительных носителей при адсорбции на поверхности акцептора может быть представлено следующими уравнениями для полупроводника *n*-и *p*-типа.



Согласно этой схеме, процесс хемосорбции может быть прослежен по изменению поверхностной проводимости.

Причем, адсорбция акцепторного газа на полупроводнике р-типа увеличивает проводимость, а адсорбция донорного газа уменьшает ее. Влиянию различных газов на электропроводность органических полупроводников были посвящены работы Лейбса с сотрудниками [2,3], в которых исследовалось влияние ряда донорных и акцепторных газов на проводимость антрацена. Несколько более подробно следовало бы остановиться на влиянии кислорода, который, как правило, является акцептором электронов. Уолдингтон и Шнейдер [4], Хильмайер и Гаррисон [5] обнаружили изменение проводимости фталоцианинов под действием кислорода. Полимерные полупроводниковые материалы, особенно порошки и пленки, которые обладают развитой поверхностью, подвержены влиянию адсорбирующихся газов. Известно, что полиакрилонитрил, являющийся на воздухе дырочным полупроводником, меняет при обезгаживании поверхности не только величину, но и тип проводимости [6]. Полифенилацетилен также изменяет величину электропроводности при адсорбции кислорода, так что, воспользовавшись уравнением (1), Балабанов и Франкевич [7] смогли, зная количество адсорбированного газа, оценить концентрацию носителей в полимере, которая оказалась равной $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Не всегда, однако, схема (1) выполняется на опыте. В частности, при адсорбции кислорода на полифенилацетилене, как было установлено Мильниковым, кислород подавляет электропроводность,

хотя в полимере наблюдается дырочная проводимость [8]. Это нашло свое объяснение в том, что кислород создает, очевидно, новые центры рекомбинации, которые уменьшают время жизни основных носителей. Несомненно, что для правильного суждения о влиянии адсорбированных газов, необходима более полная картина состояния поверхности. К сожалению, чрезвычайно мало работ посвящено исследованию состояния поверхности органических полупроводников. На пленке α -фталоцианина меди была попытка [9] произвести измерения эффекта поля и поверхностного фотопотенциала в атмосфере различных донорных и акцепторных газов. Однако, хотя влияние газов и было обнаружено, не удалось получить обычной для поверхностной проводимости кривой с минимумом вследствие высокой плотности акцепторных состояний, концентрация которых по грубой оценке составляла не менее 10^{13} см^{-2} . Эти поверхностные состояния, по-видимому, обязаны своим происхождением кислороду. Подобные же результаты получены на антрацене, где концентрация ловушек найдена равной 10^{12} см^{-2} [10]. Определенным критерием донорных или акцепторных свойств газа может служить величина изменения работы выхода электрона из органического полупроводника при адсорбции. Сопоставление изменения вольтапотенциала и относительного изменения проводимости позволяет показать, насколько хорошо выполняется соотношение (1) для различных газов. Такая проверка была проведена авторами для ряда газов на радиационно-термически модифи-

пированном полимере (РТПП), который имел проводимость 10^{-13} ом $^{-1}$ см $^{-1}$ и энергию активации проводимости 1,4 эв. Согласно схеме (1), акцепторный газ должен увеличивать проводимость пленки, так как при адсорбции должна увеличиваться концентрация дырок. На рис. 1-5 представлена кинетика изменения вольт-потенциала и поверхностной проводимости при адсорбции кислорода, водорода, йода, воды и N,N -диметил- n -октиламина.

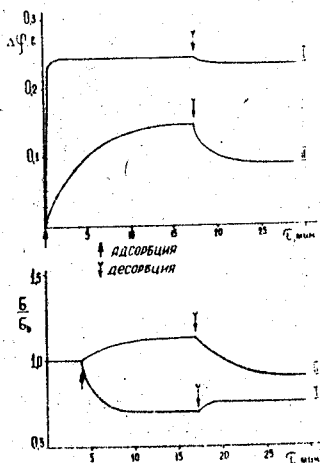


Рис. 1. Кинетические кривые изменения работы выхода ($\Delta\varphi$) и электропроводности ($\frac{\sigma}{\sigma_0}$) при адсорбции и десорбции 10 мм рт.ст. кислорода на поверхности образца при температуре 25°C:
I - поверхность прогрета и откачена при 260°C;
II - поверхность откачена без прогрева.

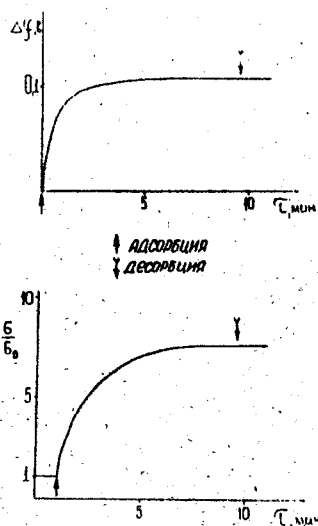


Рис.2. Кинетические кривые изменения работы выхода ($\Delta\psi$) и электропроводности ($\frac{\sigma}{\sigma_0}$) при адсорбции и десорбции 10 мм рт. ст. водорода при температуре 25°C на поверхности образца, прогретого до 260°C .

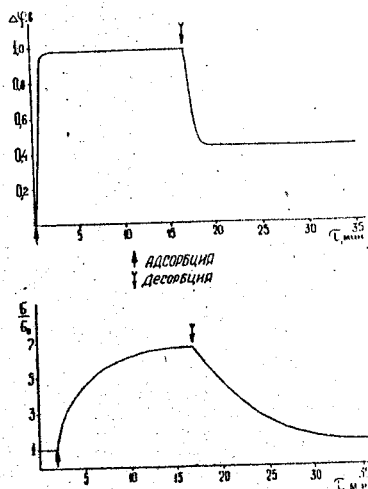


Рис.3. Кинетические кривые изменения работы выхода ($\Delta\varphi$) и электропроводности ($\frac{\sigma}{\sigma_0}$) при адсорбции и десорбции 0,25 мм рт.ст. йода при температуре 25°C на поверхности образца, прогретого до 260°C.

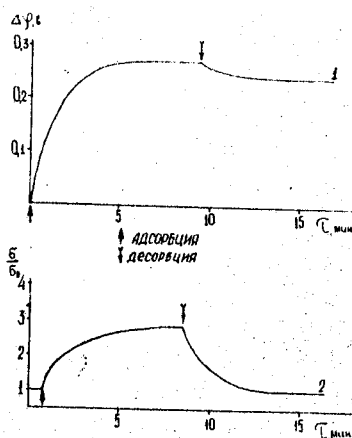


Рис. 4. Кинетические кривые изменения работы выхода ($\Delta \varphi$) и электропроводности ($\frac{\sigma}{\sigma_0}$) при адсорбции и десорбции 4,6 мм рт.ст. паров воды на поверхности образца, прогретого до 260°C при температурах: 1- 100°C ; 2- 25°C .

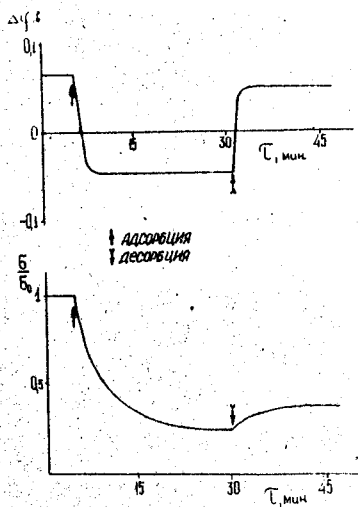


Рис. 5. Кинетические кривые изменения работы выхода ($\Delta\varphi$) и электропроводности ($\frac{\sigma}{\sigma_0}$) при адсорбции и десорбции 0,11 мм рт. ст. паров N,N -Диметил- и -октиламина при температуре 100°C на поверхности образца, прогретого до 260°C .

Как видно из верхней части рисунков, из всех адсорбатов только амин уменьшает работу выхода и является, следовательно, донорным газом. Все остальные вещества в большей или меньшей степени являются акцепторами по отношению к полупроводниковой планке и должны увеличивать электропроводность. Однако уже при рассмотрении рис. I видно, что кислород в зависимости от состояния пленки может или увеличивать, или уменьшать ее электропроводность. А именно впущенный на тщательно откаченную поверхность, он уменьшает электропроводность. При напуске того же количества газа (10 мм рт.ст.) на окисленную уже поверхность наблюдается увеличение проводимости пленки. Следующий рисунок иллюстрирует кинетику изменения вольта-потенциала и поверхностной проводимости при адсорбции водорода. Этот случай полностью согласуется со схемой (I). Отметим, что эффект действия водорода полностью необратим, в то время как у кислорода существует и обратимая часть эффекта. Йод (рис. 3) ведет себя как настоящий акцептор, причем эффект действия йода в значительной степени обратим, что свидетельствует о физическом характере его адсорбции на пленке. При адсорбции воды (рис. 4) также наблюдается увеличение проводимости, однако эффект от адсорбции воды почти необратим, судя по изменению вольта-потенциала, и полностью обратим, исходя из измерений проводимости. Что касается амина, (рис. 5), то его действие уменьшает работу выхода и электропроводность, что находится в согласии с

предсказанием теории. Особенно интересным представляется исследование зависимости величины образующегося при адсорбции диполя от проводимости и работы выхода электрона с поверхности обезгаженного органического полупроводника. Эта зависимость была обнаружена при адсорбции таких акцепторов, как кислород и йод, на пленку радиационно-модифицированного полиэтилена, проводимость которого для четырех исследованных образцов изменялась в пределах от 10^{-13} до $10 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. При этом кислород адсорбирован при давлении 10 мм. рт.ст. , а йод - $10^{-1} \text{ мм рт. ст.}$, что обеспечивало во всех опытах максимальную степень заполнения поверхности. Адсорбция кислорода является в основном химической. Это ясно видно из температурной зависимости эффекта, который увеличивается при возрастании температуры (табл.1).

Таблица 1

Адсорбция кислорода на РТМП

Температура термообработки РТМП (ТТО), °С.	Работа выхода электрона в образце (φ), эВ	Проводимость σ , см^{-1}	Изменение работы выхода при адсорбции кислорода $\Delta\varphi$, В	Температура адсорбции t , °С.
260	4,58	10^{-13}	0,100 0,140 0,155	25 100 200
420	4,25	10^{-10}	0,150 0,240 0,300	25 100 200
710	4,05	10^{-5}	0,250 0,430 0,580	25 100 200

Напротив, изменение вольта-потенциала при адсорбции йода, проведенной при разных температурах, свидетельствует о преобладании физической адсорбции (таблица 2).

Адсорбция паров йода на РТМП

Температура исследования РТМП (ТТО), °C	Работа выхода электрона в образце (φ), эВ	Проводимость $G_{20^{\circ}}$, ом ⁻¹ см ⁻¹	Общее изменение работы выхода при адсорбции йода $\Delta\varphi$, В	Обратимая часть изменения работы выхода при адсорбции йода ($\Delta\varphi$), В	Температура адсорбции t , °C
260	4,55	10 ⁻¹³	0,570	0,360	25
			0,440	0,240	75
			0,150	0,100	225
420	4,185	10 ⁻¹⁰	0,900	0,540	25
			0,550	0,320	75
			0,250	0,150	225
710	4,03	10 ⁻⁵	1,000	0,790	25
			0,600	0,450	75
			0,310	0,230	225
850	4,15	10	1,070	0,830	25
			0,740	0,490	75
			0,470	0,300	225

Более подробное изложение закономерностей этих двух процессов изложено в работах [11, 12]. Как видно из таблиц (1-2), изменения вольта-потенциала растут по мере увеличения проводимости и уменьшения работы выхода электрона из обезгаженного полимера. Этот результат оказался одинаково верен как для хемосорбции, так и для физической адсорбции. Адсорбционные явления и состояние поверхности сказываются не только на величине проводимости или работы выхода исследуемых материалов. Иногда пренебрежение состоянием поверхности исследуемого объекта может привести к выводам, не имеющим места в действительности. В качестве иллюстрации можно привести работу [13], проведенную с антраценовой мембраной, которая служила перегородкой для двух растворов, которые выбирались по составу так, что они имели равные pH, но различались по окислительно-восстановительному потенциалу, или, наоборот, имели один и тот же окислительно-восстановительный потенциал, но разные pH. Таким образом, оказалось возможным найти числа переноса системы для протонов и электронов. Из результатов, полученных в работе [13], получалось, что переносчиками электричества в антраценовой мембране являются протоны (число переноса $H^+ = 1$). Нет нужды уверять, что этот вывод оказался совершенно неожиданным для тех, кто работает с антраценом. Мы повторили опыты, проведенные в работе [13], хотя и в несколько иной форме, и полу-

чили формально тот же результат. Остановимся несколько подробнее на этой работе [14].

На рис. 6 приведена зависимость окислительно-восстановительного потенциала платинового и антраценового электродов в растворе ферро-феррицианида при pH буфера 6,99.

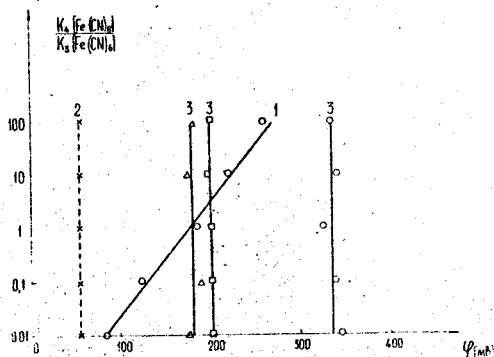


Рис. 6. Потенциал платинового (1), стеклянного (2) и антраценового электродов (3) при разном соотношении концентраций ферро- и феррицианида.

Как видно из рисунка, потенциал антраценового электрода не зависит от соотношения окислителя и восстановителя в растворе и представляет собой линию, параллельную той, которая получена для стеклянного электрода. Подобная зависимость наблюдается для всех образцов антрацена, хотя значения их потенциалов различны.

Была измерена также ЭДС цепи $\text{Pt} | \text{O/V}$ система I | X антрацен | O/V система II | Pt. В качестве окислительно-восстановительной системы (O/V) был выбран 0,1 М раствор ферро-феррицианида при pH 6,99. В таблице 3 сопоставлены ЭДС этой системы (последняя колонка) с разностью потенциалов окислительно-восстановительных систем слева и справа от антраценовой мембраны.

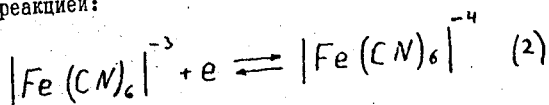
Таблица 3

№ опыта	$\Delta\varphi \text{ I} - \Delta\varphi \text{ II}$	$\Delta\varphi$ мв через мембрану
1	80	78
2	37	40
3	0	0
4	-53	-63
5	-73	-70

Как следует из таблицы, наблюдается удовлетворительное согласие между значениями, полученными из измерений ЭДС цепи с переносом и цепи I. В работе [13] были измерены цепи с другими окислительно-восстановительными реакциями, в частности, с системой $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, и получен результат, аналогичный приведенному в таблице 3.

Известно, что потенциал электрода определяется протеканием на электроде какой-либо реакции. В случае раствора ферро-феррицианида потенциал электрода должен опреде-

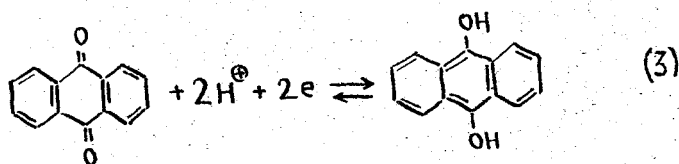
ляться реакцией:



Однако потенциал антраценового электрода не меняется от соотношения окислителя и восстановителя, например, ферро-феррицианида. Следовательно, на антраценовом электроде протекает другая реакция, ток обмена которой больше, чем реакции I. Из литературы известно, что антрацен легко подвергается окислению, особенно в присутствии молекул воды [15,16]. Так, в работе [15] было показано, что при фотоокислении антрацена происходит образование антрахинона. На существование продукта реакции окисления антрацена - антрагидрохинона - указывают авторы работы [16], которые изучали действие паров воды на поверхностную проводимость и спектры поглощения антрацена в инфракрасной области. Найденный при 3430 см^{-1} пик был приписан группе OH. Наличие источников подвижного водорода предполагалось также в более ранней работе [13].

Исходя из этого, можно предположить, что антрахинон может участвовать в реакции, подобно той, что протекает в системе хинон-гидрохинон.

Тогда в кислом растворе протекает реакция.



Эта реакция также является окислительно-восстановительной, причем потенциал зависит от pH.

Обозначая антрахинон как R , а антрагидрохинон как RH_2 , можно написать ЭДС этой реакции:

$$E_1 = E_1^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_R}{a_{RH_2}} + 0,059 pH. \quad (4)$$

Если это уравнение справедливо, то ЭДС цепи должна зависеть от pH раствора. На рис.7 представлена зависимость потенциала антраценового электрода от pH раствора в диапазоне от 1 до 10,7 единиц pH. Для сравнения на рисунке приведена зависимость потенциала от pH для стеклянного электрода в тех же растворах.

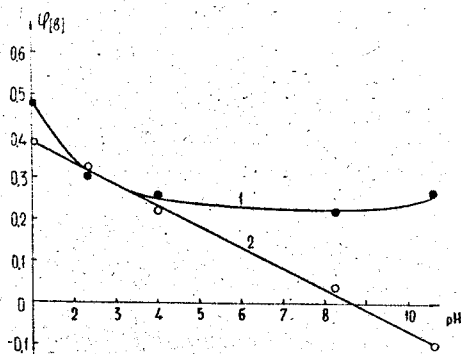
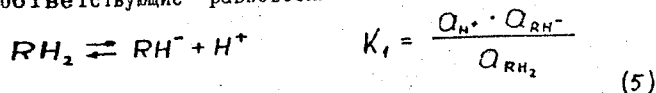


Рис.7. Потенциал антраценового (1) и стеклянного (2) электродов при разных pH.

Из рисунка видно, что кривые для антраценового и стеклянного электродов параллельны лишь в весьма узком диапазоне (2-5) pH. Для того, чтобы хотя бы примерно описать ход потенциала антраценового электрода от pH в щелочном растворе, нужно учесть диссоциацию RH_2 по кислотно-щелочному типу. Как показывает изучение систем, подобных хинон-гидрохинону, в щелочных растворах такая диссоциация весьма существенна и влияет на окислительно-восстановительный потенциал системы. Для RH_2 можно написать две константы, соответствующие равновесиям:



тогда полную стехиометрическую концентрацию восстановленной формы можно записать в виде

$$a_{\text{восст.}} = a_{RH_2} + \frac{a_{RH_2}}{a_{H^+}} K_1 + \frac{a_{RH_2}}{a_{H^+}^2} K_1 K_2; \quad (6)$$

подставляя a_{RH_2} из этого уравнения в (4), получим

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{окисл.}}}{a_{\text{восст.}}} - \frac{RT}{2F} \ln (a_{H^+}^2 + K_1 a_{H^+} + K_1 K_2). \quad (7)$$

Если взять производную $\frac{dE}{d \ln a_{H^+}}$, которая характеризует наклон кривой, то окажется, что

$$\frac{dE}{d \ln a_{H^+}} = \frac{RT}{2F} \cdot \frac{2a_{H^+}^2 + K_1 a_{H^+}}{a_{H^+}^2 + K_1 a_{H^+} + K_1 K_2}$$

при $a_{H^+} \ll K_2 < K_1, \frac{dE}{d \ln a_{H^+}} \rightarrow 0$

Это означает, что кривая в координатах потенциал - pH становится все более пологой при возрастании pH раствора (рис.7). Если составить цепь, где окислительно-восстановительные системы одинаковы, но различны pH растворов, то ЭДС, где крайними являются любые электроды кроме тех, что обратимы относительно иона водорода, окажется равной отношению активностей ионов водорода в обоих растворах (рис.8).

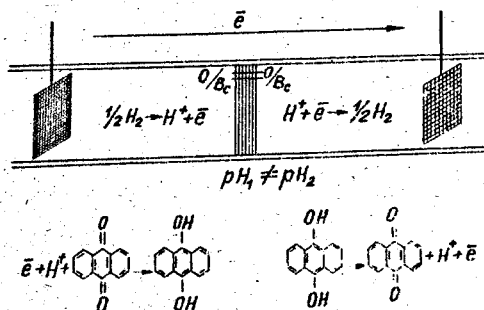
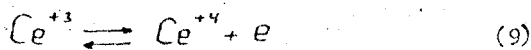


Рис.8. Схема цепи с антраценовой мембраной при одинаковых окислительно-восстановительных системах и различных pH.

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2^+}} \quad (8)$$

Э цепи со стеклянными электродами будет равна, конечно, нулю, так как потенциалы стеклянных электродов будут включены навстречу тем, что обусловлены реакцией на поверхности антрацена. Уравнение (8), как всякое термодинамическое уравнение, не связано с каким-то специальным механизмом и выражает не более чем термодинамическую работу переноса протона между электролитами с разными концентрациями иона водорода. Между тем, Матейк в своей работе [13] пришел к выводу, что протоны в действительности являются носителями заряда при темновой и фотопроводимости кристалла антрацена с электролитическими контактами. Можно, однако, выбрать систему, например Ce^{+3}/Ce^{+4} , где наблюдается удовлетворительное согласие между потенциалом платины и антрацена в том же растворе, то есть в такой системе потенциал навязывается реакцией, ток обмена которой



является самым большим среди всех других возможных реакций (рис. 9).

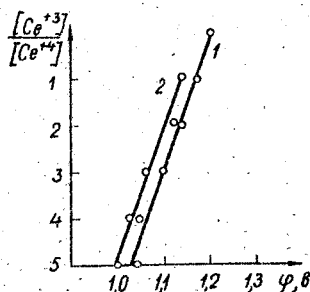


Рис.9. Потенциал платинового (1) и антраценового (2) электродов при разном соотношении Ce^{+3} и Ce^{+4} .

В этом случае число переноса протона будет равно нулю. Если придерживаться той точки зрения, что протон все же диффундирует через антрацен, то нужно предполагать, что в растворах, содержащих Ce^{+3}/Ce^{+4} , этого почему-то не происходит. Однако возможна более реальная модель, в которой нет надобности вводить протонную проводимость антрацена. Достаточно лишь предположить, что на обеих сторонах антраценовой мембраны возможна реакция (3). Тогда в тех случаях, когда ток обмена (3) больше тока обмена редокссистемы, в растворе будет наблюдаться "диффузия" протона через мембрану. Это связано с тем, что термодинамическая работа апеллирует только к изменению состава раствора при переносе 1 фарадея электричества слева направо, а сам механизм этого переноса не существен.

В заключение хотелось бы еще раз подчеркнуть, что приведенный в настоящей работе материал показывает, что электрические свойства органических полупроводников сильно зависят от состояния поверхности. Необходимо поэтому тщательно учитывать процессы, происходящие на поверхности органических полупроводников.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H.Kallmann, M.Pope. Nature, 185, 753 (1960).
2. M.M.Labes, O.N.Rudyl, P.L.Kronick. Journ.Amer.Chem. Soc., 84, 499 (1964).
3. M.M.Labes, O.N.Rudyl. Journ.Amer.Chem.Soc., 85, 2055 (1963).
4. T.C.Waddington, W.G.Schneider. Canad.Journ.Chem., 36, 789 (1958).
5. G.H.Heilmeyer, S.E.Harrison. Phys.Rev., 132, 2010 (1963).
6. А.В.Айрапетянц, Р.М.Бойченко, Б.Э.Давыдов, Б.А.Кренцель. ДАН СССР, 148, 605 (1963).
7. Е.И.Балабанов, Е.Л.Франкевич, Л.Г.Черкашина. Вис.Мол. соедин., 5, 1684 (1963).
8. В.С.Мильников. ДАН СССР, 164, 622 (1965).
9. G.H.Heilmeyer, L.A.Zanoni. Journ.Phys.Chem.Solids, 25, 603 (1964).
10. А.В.Ванников, Л.И.Богуславский, В.Б.Маргулис. Физика и техника полупроводников (1967).
11. В.Б.Маргулис, Л.И.Богуславский, Н.А.Бах. Электрохимия, 3, 329 (1967).
12. В.Б.Маргулис, Л.И.Богуславский. Электрохимия, 3, 478 (1967).
13. R.Matejec. Berichte der Bunsengesellschaft, 68, 964 (1964).
14. Л.И.Богуславский. Электрохимия, 3 (7), 894 (1967).
15. R.C.Jarnagin, J.Gillsland, I.S.Kim. Journ.Chem.Phys., 39, 573 (1963).
16. K.Kawasaki, K.Kanon, M.Jizuka. Surface Science, 5, 263 (1966).