

УДК 541(14+64)

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПЛЕНОК ЭМЕРАЛДИНОВОГО ОСНОВАНИЯ НА ИМПУЛЬСНУЮ ФОТОПРОВОДИМОСТЬ<sup>1</sup>

© 1996 г. В. Е. Бондаренко\*, Т. С. Журавлева\*, А. В. Русев\*,  
О. Н. Ефимов\*\*, Г. В. Николаева\*\*

*\* Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
117334 Москва, ул. Косыгина, 4*

*\*\* Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка*

Поступила в редакцию 27.12.95 г.

Исследована кинетика затухания фотопроводимости, возбуждаемой наносекундными лазерными импульсами в пленках эмералдинового основания, полученных из растворов в муравьиной кислоте и N-метил-2-пиролидоне. Все исследования выполнены в температурном диапазоне 120–300 К. Экспериментальные кривые хорошо аппроксимируются функцией  $F_1(t) = A_1 \exp[-(t/\tau_{str})^\beta]$ , где  $A_1$  – амплитуда,  $\tau_{str}$  – характерное время затухания,  $\beta$  – показатель степени. Присутствие некоторого количества N-метил-2-пиролидона (пластификатора) в пленках эмералдинового основания приводит к снижению времени релаксации на три порядка и, кроме того, маскирует истинные значения параметров  $\beta$  и  $\tau_{str}$ . Таким образом, на примере пленок эмералдинового основания показано, что импульсная фотопроводимость оказывается очень чувствительным методом к условиям приготовления образцов.

В последние годы проводятся интенсивные исследования фотоиндуцированных явлений в проводящих полимерах, обладающих системой сопряжения в основной цепи [1, 2]. Фотовозбуждение является разновидностью допирования (фотодопирование), но в отличие от химического допирования не вызывает значительных изменений структуры. Поэтому фотодопирование более предпочтительно при исследованиях электрофизических свойств полимеров.

Для полианилинов, образующих один из наиболее интересных и технологически перспективных классов проводящих полимеров, в основном исследовали фотоиндуцированное поглощение [1, 2], и опубликовано всего несколько работ по фотопроводимости [3, 4]. Из-за малости сигнала фототока в полианилине существуют определенные трудности при исследовании фотопроводимости. В то же время известно [5], что проводимость по сравнению с поглощением является более чувствительным методом ко всяким структурным изменениям в системе.

В нашей предыдущей работе [4] впервые наблюдали на пленках эмералдинового основания (ЭО, наполовину окисленная форма полианилина), полученных из раствора в N-метил-2-пиролидоне (МП), фотопроводимость после выключения наносекундного лазерного импульса, которая спадала во времени медленнее, чем экспонента. Однако в работе [4] закон убывания фототока не был определен. В настоящей работе исследовали форму кривой замедленного затухания фотопроводимости на пленках ЭО, полученных из раствора в муравьиной кислоте и МП, с целью выяснения влияния специфики приготовления пленок на сигнал фотопроводимости. МП является хорошим пластификатором. Его трудно полностью удалить при высушивании пленок, так что в пленке ЭО остается до 15% МП [6]. Остатки МП обуславливают менее жесткую структуру полимера в таких пленках по сравнению с пленками ЭО, полученными из муравьиной кислоты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполнены на пленках, полученных поливом раствора ЭО в N-метил-2-пиролидоне и муравьиной кислоте на стеклянные подложки с проводящим слоем SnO<sub>2</sub>. Для приготовления пленок использовали порошок ЭО, синтезированный по стандартной методике [7]. Толщину пленок варьировали в пределах 7–15 мкм. Второй электрод из Cu наносили на свободную поверхность пленки методом вакуумного напыления. Перед напылением электродов пленки выдерживали под вакуумом в течение 1 суток.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08360) и Международного научно-технического центра (проект 015).

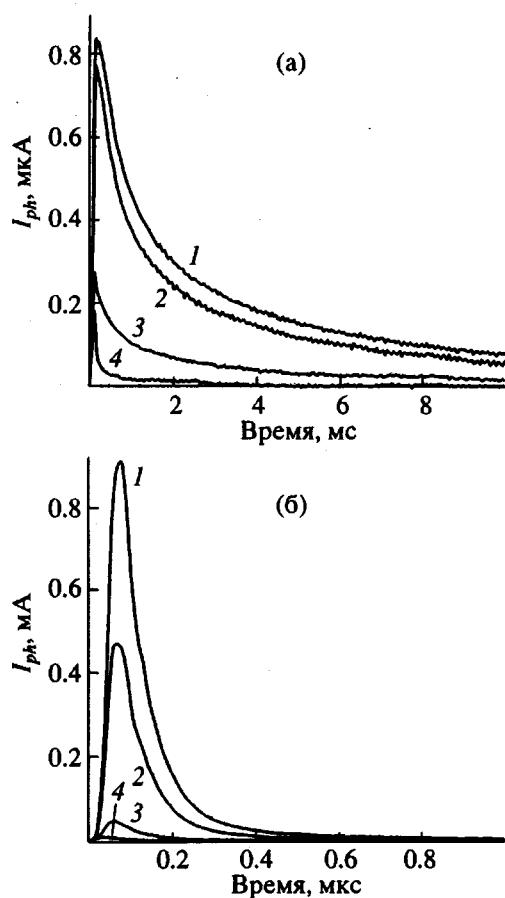


Рис. 1. Зависимость фототока  $I_{ph}$  от времени в пленках ЭО, полученных из растворов в муравьиной кислоте (а) и МП (б), при различных температурах образца а:  $R_1 = 10 \text{ к}\Omega$ ,  $U_0 = 16 \text{ В}$ ;  $T = 280$  (1), 240 (2), 200 (3) и 160 К (4); б:  $R_1 = 100 \text{ Ом}$ ,  $U_0 = 36 \text{ В}$ ;  $T = 300$  (1), 260 (2), 220 (3) и 180 К (4).

Фотовозбуждение проводили с помощью второй гармоники  $V_2$  неодимового лазера YAG : Nd<sup>3+</sup>, работающего в одномодовом режиме. Энергия возбуждающего кванта  $\hbar\nu_2 \approx 2.1 \text{ эВ}$  была близка к энергии максимального поглощения в электронном спектре ЭО в длинноволновой области. Длительность лазерного импульса 20 нс, частота повторения импульсов 22 Гц, плотность энергии в импульсе – от 0.05 до 2.2 мДж/см<sup>2</sup>. Энергию лазерного импульса контролировали фотометром ФПМ-02 и изменяли в экспериментах в пределах от 0.005 до 0.22 мДж. Облучение пленки проводили через слой SnO<sub>2</sub>.

Для измерения фототоков к пленкам прикладывали напряжение  $U_0$  до 40 В, импульсное (длительность импульса от 0.5 до 3.0 мс, частота повторения 22 Гц) или постоянное. Это позволяло получать в пленках электрические поля до  $6 \times 10^4 \text{ В/см}$ .

Сигнал фототока в соответствии со стандартной методикой снимали с нагрузочного сопротив-

ления  $R_1$  и подавали на цифровой осциллограф "Tektronix 11201A". Нагрузочное сопротивление менялось от 100 Ом до 1 МОм. Для уменьшения влияния шумов использовали режим накопления откликов по 300–500 лазерным импульсам. Емкость образцов С определяли с помощью измерителя LCR E7-8. Все измерения проводили в оптическом криостате "Oxford 1200F" в атмосфере аргона в диапазоне 120–300 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сигнал фототока выделялся при 300 К на фоне шумов в пленках из муравьиной кислоты на временном интервале до 40 мс после выключения лазерного импульса при нагрузочных сопротивлениях от  $R_1 = 1 \text{ к}\Omega$  до  $R_1 = 1 \text{ М}\Omega$ , а в пленках из МП – до 20 мкс при  $R_1 = 1 \text{ к}\Omega$ . Полярность электрического поля не влияла на кинетику затухания фототока. Фототок линейно зависел от приложенного электрического поля и интенсивности лазера.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости величин фототока от времени при разных температурах для пленок, полученных из раствора в муравьиной кислоте (рис. 1а) и МП (рис. 1б). Температура оказывает существенное влияние на величину фототока: при понижении температуры фототок уменьшается. По абсолютной величине пиковая амплитуда фототока  $I_{ph}^{max}$  в пленке из МП больше, чем для пленки из муравьиной кислоты: на ~3 порядка при 280 К и на 1.5 порядка при 180 К. Однако величина фотоиндексированного заряда  $Q$ , определенная как площадь под соответствующей кривой на рис. 1, больше на несколько порядков в случае пленок из муравьиной кислоты по сравнению с пленками из МП. В таблице для пленок ЭО, полученных из раствора в муравьиной кислоте и МП, для двух температур приведены величины  $I_{ph}^{max}$ ,  $Q$  и квантового выхода  $\eta$ .

При оценке квантового выхода зарядов использовалось значение для падающего на пленку количества квантов света  $N = 2 \times 10^{14}$  при средней энергии лазерного импульса 0.07 мДж. Как следует из таблицы, пленки из муравьиной кислоты и МП характеризуются очень низким квантовым выходом. Значительное уменьшение  $Q$  и  $\eta$  для пленок из МП по сравнению с соответствующими значениями для пленок из муравьиной кислоты, по-видимому, является следствием появления дополнительного канала для релаксации фотовозбужденного состояния полимера, обусловленного наличием молекул растворителя.

Для определения формы временной зависимости сигнала фототока (наблюданного после окончания лазерного импульса) эксперименталь-

Значения пикового фототока  $I_{ph}^{\max}$ , фотоиндуцированного заряда  $Q$  и квантового выхода зарядов  $\eta$  для пленок ЭО, полученных из раствора в муравьиной кислоте и МП при двух температурах

$T, \text{ К}$	$I_{ph}^{\max}, \text{ мкА}$	$Q, \text{ Кл}$	$\eta$	$I_{ph}^{\max}, \text{ мА}$	$Q, \text{ Кл}$	$\eta$
	муравьиная кислота			МП		
280	0.83	$3.0 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-4}$	0.82	$8.1 \times 10^{-11}$	$2.5 \times 10^{-6}$
180	0.24	$3.2 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-5}$	0.009	$6.7 \times 10^{-13}$	$2 \times 10^{-8}$

ные кривые аппроксимировали тремя различными функциями, которые часто используют при описании процесса переноса зарядов в неупорядоченных системах

$$F_1(t) = A_1 \exp[-(t/\tau_{str})^\beta] \quad (1)$$

$$F_2(t) = A_2 \exp[-(t/\tau_{exp})] \quad (2)$$

$$F_3(t) = A_3 t^{-n} \quad (3)$$

Здесь  $A_1, A_2$  и  $A_3$  – амплитуды,  $\tau_{str}$  и  $\tau_{exp}$  – характерные времена затухания для замедленной и простой экспонент (уравнения (1) и (2) соответственно),  $\beta$  – показатель степени замедленной экспоненты,  $n$  – показатель степенной функции (3). Каждая из функций  $F_1, F_2, F_3$  является следствием различных модельных представлений о наиболее существенных явлениях, отвечающих за форму фототока.

На рис. 2 приведены экспериментальные данные  $I_{ph}$  для пленок из муравьиной кислоты и МП и их аппроксимации тремя функциями  $F_1, F_2, F_3$ . Как следует из рис. 2, функция  $F_1$  наилучшим образом соответствует экспериментальным кривым. Заметим, что авторы работы [8] для описания фотоиндуцированного поглощения в пленках пернигрианилина (полностью окисленная форма полианилина) также аппроксимировали экспериментальные кривые функцией  $F_1$ .

В качестве количественного критерия аппроксимации использовали дисперсию  $D_j$ , рассчитанную по формуле

$$D_j = \left\{ \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^N [F_j(t_i) - I_{ph}(t_i)]^2 \right\}^{1/2}, \quad (4)$$

где  $j = 1, 2, 3; N$  – число экспериментальных точек;  $I_{ph}(t_i)$  – экспериментальные значения фототока в моменты времени  $t_i$ .

Вычисленные таким образом значения дисперсии  $D_j$  для данных, представленных на рис. 2, составляют  $D_1 = 0.004 \text{ мкА}$ ,  $D_2 = 0.028 \text{ мкА}$ ,  $D_3 = 0.021 \text{ мкА}$  (для пленок из муравьиной кислоты, 280 K) и  $D_1 = 0.48 \text{ мкА}$ ,  $D_2 = 0.58 \text{ мкА}$ ,  $D_3 = 1.23$  (для пленок из МП, 240 K).

Функция  $F_1$  является наиболее универсальным выражением, которое успешно использовали для описания дисперсионных релаксационных явлений в неупорядоченных системах (работа [9] и литература). Как было показано в работах [10, 11], релаксация физических величин со временем в виде функции  $F_1$  является следствием экспоненциального распределения ловушек по энергии.

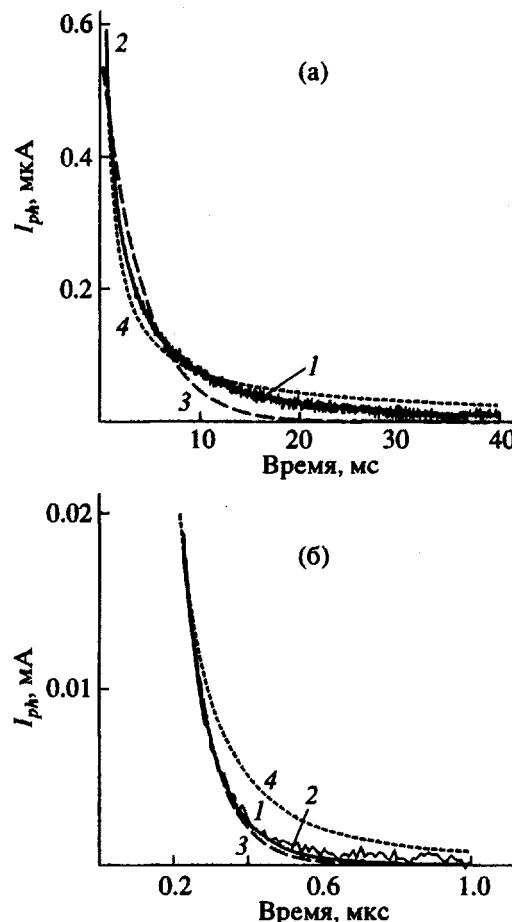


Рис. 2. Экспериментальные кинетические кривые  $I_{ph}$  (1) для пленок из муравьиной кислоты (а) ( $R_1 = 10 \text{ кОм}$ ,  $T = 280 \text{ К}$ ,  $U_0 = 16 \text{ В}$ ) и МП (б) ( $R_1 = 100 \text{ Ом}$ ,  $T = 240 \text{ К}$ ,  $U_0 = 36 \text{ В}$ ) и их аппроксимации тремя функциями  $F_1$  (2),  $F_2$  (3) и  $F_3$  (4). а:  $R_1 = 10 \text{ кОм}$ ,  $T = 280 \text{ К}$ ,  $U_0 = 16 \text{ В}$ ; б:  $R_1 = 100 \text{ Ом}$ ,  $T = 240 \text{ К}$ ,  $U_0 = 36 \text{ В}$ .

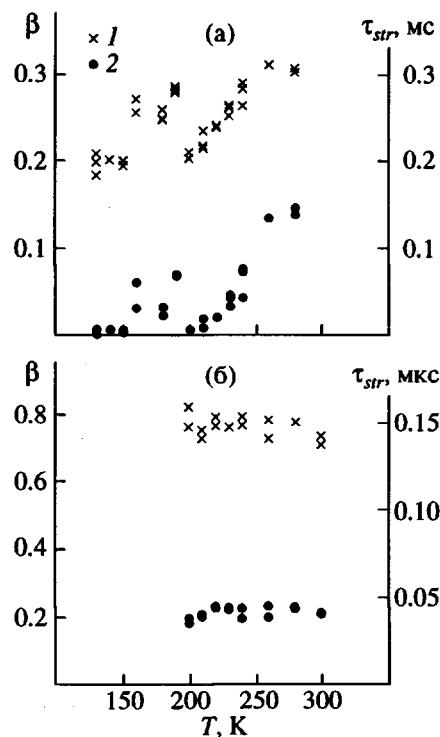


Рис. 3. Зависимости параметров функции  $F_1(t)$  от температуры для пленок ЭО, полученных из муравьиной кислоты (а) и МП (б): 1 –  $\beta$ , 2 –  $\tau_{ssr}$ .

В случае термических активационных процессов  $\beta = T/T_0$ , где  $T_0$  – характерная температура распределения ловушек. Для пленок ЭО, полученных из раствора в муравьиной кислоте,  $T_0$  изменяется при уменьшении температуры образца от 920 до 650 К при температурах пленки 280 и 130 К соответственно. Это указывает на уменьшение дисперсии распределения ловушек по энергиям при снижении температуры. Оценки величины  $T_0$  для пленок ЭО, полученных из раствора в МП ( $T_0 = 420$  при  $T = 300$  К и  $T_0 = 250$  при  $T = 200$  К) также показывают уменьшение дисперсии распределения ловушек по энергиям при снижении температуры образца.

На рис. 3 приведены температурные зависимости значений  $\beta$  и  $\tau_{ssr}$  для пленок ЭО, полученных из раствора в муравьиной кислоте и МП. Видно, что в случае муравьиной кислоты (рис. 3а) с увеличением температуры от 130 до 280 К наблюдается рост  $\beta$  и  $\tau_{ssr}$ . Величина  $\beta$  изменяется при этом от 0.2 (130 К) до 0.3 (280 К), а  $\tau_{ssr}$  – от 0.005 до 0.14 мс. Параметры  $\beta$  и  $\tau_{ssr}$  пленок ЭО, полученных из раствора в МП, практически не зависят от температуры в диапазоне 200–300 К, как это видно из рис. 3б (данные при  $T < 200$  К ненадежны из-за больших шумов и ошибок аппроксимации). Величина  $\beta$  для пленок ЭО, полученных из раствора в МП, в ~2–4 раза больше, чем из раствора в муравьиной кислоте, однако характерное время ре-

лаксации  $\tau_{ssr}$  на 2–3 порядка меньше, чем  $\tau_{ssr}$  для муравьиной кислоты как растворителя.

Мы связываем короткие времена релаксации  $\tau_{ssr}$  для пленки, полученной из МП, с присутствием молекул растворителя, которые создают дополнительный канал релаксации и в то же время маскируют истинные температурные зависимости  $\beta$  и  $\tau_{ssr}$ , присущие пленке ЭО. В этой связи пленки ЭО, полученные из раствора в муравьиной кислоте, представляются нам как наиболее соответствующими для описания истинных свойств ЭО. Возрастание  $\tau_{ssr}$  с повышением температуры для пленок, полученных из муравьиной кислоты (рис. 3а), свидетельствует о замедлении процессов релаксации с увеличением температуры. По-видимому, это отражает специфику динамики движения бензольных колец в ЭО. Наличие долгоживущих возбужденных состояний в ЭО при 300 К также подтверждается экспериментами по фотопоглощению [12]. Возрастание  $\tau_{ssr}$  с повышением  $T$  можно объяснить в рамках модели тепловых активационных процессов [10, 11], если принять, что параметр  $v_0$  и  $E_a$  зависят от температуры. Согласно этой модели,

$$\tau_{ssr} = v_0^{-1} \exp(E_a/kT) \quad (5)$$

Здесь  $v_0$  – величина с размерностью частоты,  $E_a$  – активационная энергия релаксации. Рост  $v_0^{-1}$  и  $E_a$  в формуле (5) с повышением температуры будет приводить также к увеличению  $\tau_{ssr}$ . Авторы работы [13] возрастание  $\tau_{ssr}$  с повышением  $T$  объясняют в рамках другой модели, учитывающей электрон-фононные взаимодействия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования импульсной фотопроводимости на пленках ЭО, полученных из растворов в муравьиной кислоте и МП, показали сильную зависимость величин  $I_{ph}$ ,  $Q$ ,  $\eta$ ,  $\tau_{ssr}$  от способа получения пленки. Значительное уменьшение  $Q$  и  $\eta$  для МП обусловлено появлением дополнительного канала релаксации фотовозбужденного состояния ЭО через вовлечение остаточных молекул растворителя. Присутствие молекул МП в пленке ЭО маскирует истинное значение электрофизических величин. Требуются дальнейшие исследования температурной зависимости динамики релаксационных процессов в пленках ЭО для разработки адекватной модели процессов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Proc. of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals // Synth. Met. 1993. V. 55–57.

2. Proc. of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals // *Synth. Met.* 1995. V. 69–71.
3. Phillips S.D., Yu G., Cao Y., Heeger A.J. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. № 15. P. 10702.
4. Zhuravleva T.S., Gladkevich A.V., Misurkin P.I. // *Synth. Met.* 1995. V. 69. № 1–3. P. 269.
5. Zhuravleva T.S., Vannikov A.V., Lazareva O.L., Shchegolikhin A.N., Vinogradov G.A., Rjaboshapko V.A., Eymenjev L.A. // *J. Mol. Electronics*. 1989. V. 5. № 2. P. 87.
6. Wan M., Cao Y., Li J., Zhou W., Li S. // *Chinese J. Polym. Sci.* 1991. V. 9. № 3. P. 209.
7. Chiang J.C., MacDiarmid A.G. // *Synth. Met.* 1986. V. 13. № 3. P. 193.
8. Kim K., Blatchford J.W., Gustafson T.L., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // *Synth. Met.* 1995. V. 69. № 1–3. P. 247.
9. Juhasz T., Hu X.H., Suarez C., Bron W.E., Maiken E., Taborek P. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 48. № 7. P. 4929.
10. Chen Y.F., Huang S.F., Chen W.S. // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 44. № 23. P. 12748.
11. Chen Y.F., Huang S.F. // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 44. № 24. P. 13775.
12. Misurkin I.A., Zhuravleva T.S., Geskin V.M., Gulbinas V., Pakalnis S., Butvilos V. // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 49. № 11. P. 7178.
13. Groeneveld R.H.M., Sprik R., Lagendijk A. // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 51. № 17. P. 11433.

## Pulsed Photoconductivity of Emeraldine-Base Films Prepared by Various Methods

V. E. Bondarenko\*, T. S. Zhuravleva\*, A. V. Rusev\*, O. N. Efimov\*\*, and G. V. Nikolaeva\*\*

\*Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosyginaya 4, Moscow, 117334 Russia

\*\*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Abstract**—The decay kinetics of photoconductivity excited by nanosecond laser pulses was studied at 12–300 K in emeraldine-base films obtained from solutions in formic acid and N-methyl-2-pyrrolidinone. The experimental decay curves are well approximated by the stretch-exponent function  $F_1(t) = A_1 \exp[-(t/\tau_{sr})^\beta]$ , where  $A_1$  is the amplitude,  $\tau_{sr}$  is the decay time constant, and  $\beta$  is the stretching power index. The presence of some amount of N-methyl-2-pyrrolidinone (plasticizer) in the emeraldine-base films decreases the relaxation time by three orders of magnitude and masks the true values of  $\beta$  and  $\tau_{sr}$  parameters. Data for the emeraldine-base films show that the pulsed photoconductivity is highly sensitive to the conditions of sample preparation.