

## ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПОЛИМЕРОВ, ОБЛАДАЮЩИХ АНОМАЛЬНО ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

*В.А.Антипин, И.Л.Валеева, А.Н.Лачинов*

*Отдел физики Башкирского научного центра Уральского отделения РАН*

Поступила в редакцию 18 марта 1992 г.

В тонких пленках полимеров обнаружена электролюминесценция, предшествующая переключению пленки в высокопроводящее состояние.

Ранее сообщалось о том, что в тонких пленках некоторых полимеров возникает спонтанно или под действием электрического поля состояние с аномально высокой проводимостью<sup>1</sup>. Позднее было установлено, что аналогичное состояние можно получить при воздействии на полимер аномально низкого (около  $16^5$  Па) одноосного давления<sup>2</sup>. Характерная особенность этих явлений – появление в пленках проводящих доменов с проводимостью, достигающей  $\sim 10^{14}$  (Ом·см)<sup>-1</sup><sup>3</sup>.

Однако большая часть работ не затрагивает вопроса об электронных свойствах высокопроводящего и предшествующих ему состояний полимера. По-видимому, причиной тому является малый размер и относительно низкая плотность доменов в пленке полимера. Нелинейная вольт-амперная характеристика (ВАХ) в предпереходной области, регистрируемая в пленках этих полимеров<sup>4</sup> давала основание предположить наличие инжекционного механизма, который мог способствовать возникновению электролюминесценции. В связи с этим нами был выбран метод электролюминесценции, как один из наиболее чувствительных и информативных методов исследования. Объектом исследования явились тонкие пленки полимера – полидифениленфталата (ПДФ)<sup>5</sup>. Экспериментальная ячейка представляла собой многослойную конструкцию, в которой пленка полимера, изготовленная методом центрифугирования на прозрачной проводящей подложке из  $\text{InO}_2$  на стекле, помещалась между двумя электродами. Второй электрод из  $\text{Sr}$  наносился на поверхность полимерной пленки методом вакуумного диффузионного напыления. Вокруг последнего методом напыления создавался третий кольцевой электрод, который заземлялся для предотвращения поверхностных токов утечки. Выбор конфигурации электродов и материалов, из которых они были изготовлены, объяснялся необходимостью проведения экспериментов в условиях приближенных к тем, в которых ранее было реализовано высокопроводящее состояние<sup>1,2</sup>.

Напряжение подавалось на образец от регулируемого источника постоянно-го тока. Последовательно с образцом включалось балластное сопротивление, ограничивающее ток через образец в случае "переключения" образца в высокопроводящее состояние или пробоя. Падение напряжения измерялось непосредственно на образце. Регистрация электролюминесценции проводилась в светонепроницаемой камере с фотоэлектронным умножителем в качестве датчика излучения<sup>6</sup>, который располагался со стороны прозрачного электрода из  $\text{InO}_2$ . Интенсивность электролюминесценции образца при  $U = 90$  В достигала  $10^7$  квант/с. Ее спектр определялся граничными светофильтрами<sup>6</sup>.

На рис.1 представлены зависимости интенсивности электролюминесценции от приложенного напряжения и ВАХ той же пленки полидифениленфталата. Электролюминесценция возникала при достижении на электродах разности потенциалов 6 – 20 В, что соответствует напряженности электрического поля

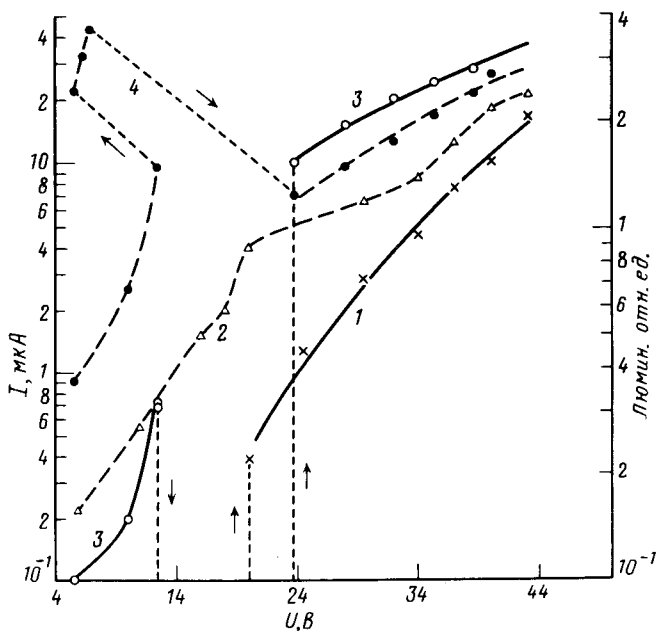


Рис.1.

около  $10^5$  В/см. При увеличении напряжения происходит рост интенсивности электролюминесценции, причем зависимость нелинейная, и ее можно аппроксимировать функцией вида  $B_0 \sim I^n$ , где  $n \sim (1,5-4,5)$ . Многократное повторение цикла измерений дали удовлетворительное воспроизведение результатов. Необходимо отметить что первоначальное возникновение излучения происходит при достижении более высокой разности потенциалов, чем последующие. Как было установлено в ходе экспериментов, изменение полярности приложенного к образцу напряжения не оказывает существенного влияния на электролюминесценцию.

Важным представляется вопрос о соотношении эффектов электролюминесценции и электронного переключения проводимости. На рис.1 кривые 3 и 4 демонстрируют эту взаимосвязь. При достижении порога по полю равного 6 В возникает электролюминесценция, интенсивность которой растет с увеличением напряжения, также как и ток через образец. Однако при разности потенциалов на образце  $\sim 12,5$  В происходит переключение полимерной пленки в высокопроводящее состояние (ВПС), что отражено пунктирной линией на рисунке. Одновременно с возникновением ВПС электролюминесценция исчезает. ВАХ имеет омический характер, но вследствие электронной неустойчивости этого состояния при достижении током критического значения  $\sim 44$  мА происходит обратное "переключение" в низкопроводящее состояние. Ток резко скачком уменьшается и ВАХ вновь становится нелинейной. В момент обратного "переключения" проводимости электролюминесценция вновь "зажигается" и ее интенсивность возрастает по мере увеличения напряжения. Таким образом, в высокопроводящем состоянии электролюминесценция отсутствует.

На зависимости интенсивности излучения от величины тока, протекающего через образец, представленной на рис.2, можно выделить два режима. При малой величине тока зависимость на рис.2 нелинейна и близка к квадратич-

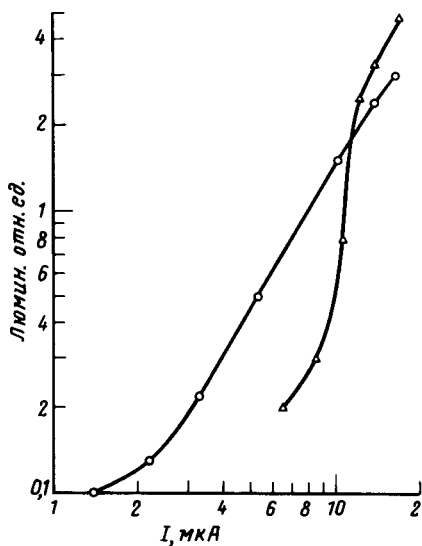


Рис.2.

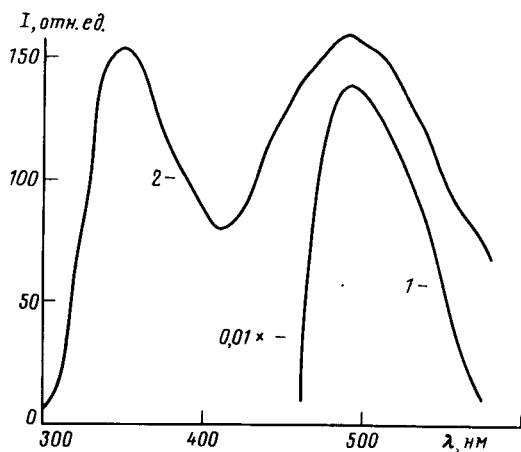


Рис.3.

ной, при увеличении силы тока она переходит к линейному режиму. Анализ спектрального состава излучения показал, что спектр электролюминесценции имеет максимум в области  $\lambda \sim 500$  нм (рис.3). Положение пика не зависит от величины и полярности приложенного к образцу напряжения. Максимум электролюминесценции располагается близко к максимуму фотолюминесценции  $\lambda \sim 490$  нм. Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что перенос заряда в тонких пленках полидифениленфталата лимитируются инжекцией заряда с электродов. Причем при малых полях эта инжекция носит характер монополярной. Об этом свидетельствует наличие порога в электролюминесценции, который обычно связывают <sup>7</sup> с началом процесса биполярной инжекции необходимой для возникновения электролюминесценции. Вывод о монополярной инжекции подтверждает то, что электроды, используемые в настоящих экспериментах не омические. Отсутствие электролюминесценции в высокопроводящем состоянии полимера может говорить о том, что она происходит из тех областей пленки, в которых при "переключении" возникают металлоподобные каналы. С другой стороны, отсутствие электролюминесценции при возникновении ВПС можно объяснить тем, что приложенное электрическое поле шунтируется доменами проводимости и его не достаточно для возбуждения электролюминесценции. Однако, как видно из рис.1, вблизи порога обратного переключения в слабо проводящее состояние поле превышает порог генерации электролюминесценции. Тем не менее она возникает лишь после "выключения" проводимости. Это может означать, что условия для электронно-дырочной рекомбинации в случае ВПС не выполняются. Что, по-видимому, и должно быть, если электролюминесценция происходит из областей, так называемых, доменов (каналов) проводимости, которые в ВПС имеют металлоподобный характер проводимости. Отсюда следует еще один вывод о том, что эти домены формируются не в момент фазового перехода в ВПС, а возникают в пленке задолго до перехода. И потому трансформация электронных состояний в этих

доменах приводит в конечном итоге к переходу в ВПС. Этот вывод представляется важным, так как чаще считается, что каналы формируются в момент переключения.

Безусловно, окончательный вывод о механизме электролюминесценции в тонких пленках полидифениленфталида делать рано. Однако ясно, что обнаруженная нами электролюминесценция позволит глубже понять не только механизм аномально высокой проводимости в тонких пленках некоторых полимеров, но и приблизиться к пониманию всего комплекса зарядовых неустойчивостей в этих пленках.

- 
1. О.А.Скалдин, А.Ю.Жеребов, А.Н.Лачинов и др., Письма в ЖЭТФ **51**, 141 (1990).
  2. A.N.Lachinov, A.Yu.Zherebov, and V.M.Kornilov, *Synth. Met.* **44**, 111 (1991).
  3. В.М.Архангородский, Е.Г.Гук, А.М.Ельяшевич и др. ДАН СССР **309**, 603 (1989).
  4. A.Yu.Zherebov, and A.N.Lachinov, *Synth. Met.* **44**, 99 (1991).
  5. С.Н.Салазкин, С.Р.Рафиков, Г.А.Толстиков, М.Г.Золотухин, ДАН СССР **262**, 355 (1982).
  6. В.П.Казаков, В.А.Антипин, Сб.: Вопросы физики жидкого состояния, Уфа, 1986, 182.
  7. W.Hwang, and K.Kao, *J.Chem. Phys.* **60**, 3845 (1974).