

## ЭЛЕКТРОНОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ЭЛЕКТРОАКТИВНОГО ПОЛИМЕРА

*В.М.Корнилов, А.Н.Лачинов*

В связи с обнаружением электролюминесценции (ЭЛ) в электропроводящих полимерах [1] исследователи получили мощный инструмент для изучения электронных свойств этих важных объектов. Недавно ЭЛ была обнаружена в новом классе электроактивных полимеров — поли(фталидидиленаариленах) [2], обладающих при определенных условиях аномально высокой проводимостью. В этой работе была продемонстрирована связь между излучательными свойствами образцов и их проводящим состоянием. Было, в частности, высказано предположение, что одной из причин перехода в высокопроводящее состояние, при котором люминесценция прекращается, является достижение концентрации объемного заряда определенной пороговой величины. Кроме того, предполагалось, что излучение происходит в пределах так называемых электропроводящих доменов, а не во всем объеме полимерного образца.

Существуют различные способы генерации заряженных состояний в объеме полимера. Это химическое допирование, фотостимулированные воздействия и т.п. В настоящей работе мы использовали для этого пучок электронов.

Целью настоящей работы явилось исследование электронностимулированной люминесценции (ЭСЛ) в тонких пленках электроактивных полимеров класса поли(фталидидиленаариленах).

Поли(фталидидиленаариленах) представляют собой новый класс ароматических высокомолекулярных термостойких пленкообразующих полимеров, синтезированных за последние несколько лет [3].

В настоящей работе результаты исследований представлены на примере поли(3,3'-фталидидилена-4,4'-бифенилена) (ПФБ). ПФБ имел молекулярный вес  $(50-80) \cdot 10^3$  в зависимости от условий синтеза. Температура начала размягчения составляла  $440^\circ\text{C}$ . Полимер растворим в обычных органических растворителях, таких как хлороформ, дихлорметан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан. Хорошая растворимость ПФБ дает возможность хорошей очистки поли-

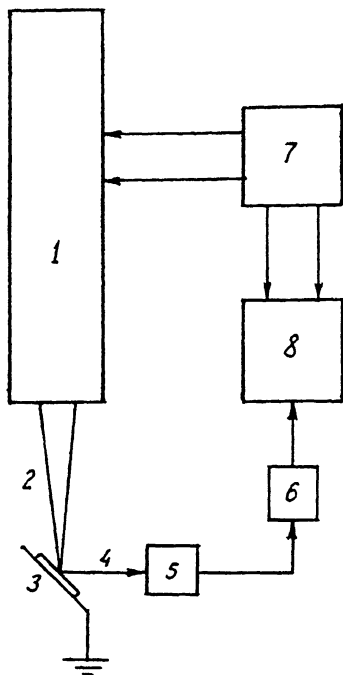


Рис. 1.

мера от примесей и получения пленок полимера для изучения различных свойств.

Экспериментальная установка была собрана на базе растрового электронного микроскопа РЭМ-200 (рис. 1). Система электромагнитных линз этого микроскопа позволяла в широких пределах изменять параметры электронного зонда и синхронизировать движение электронного зонда по поверхности образца и электронного луча по экрану ЭЛТ, создавая тем самым изображение поверхности.

Электронностимулированное излучение попадало на фотокатод ФЭУ. Затем сигнал усиливался и использовался либо для модуляции яркости луча ЭЛТ (обычный режим наблюдения), либо для отклонения луча в вертикальном направлении (режим  $Y$ -модуляции). Таким образом получалось изображение излучающей поверхности. Для исследования ЭСЛ использовалась полностью отъюстированная электронно-оптическая система микроскопа. При этом диаметр электронного зонда был порядка  $200 \text{ \AA}$ , ток зонда  $\sim 10^{-9} \text{ A}$ .

Коэффициент пропускания для электронного пучка рассчитывался по формуле [4]:

$$\alpha = \exp(-4.43 \cdot 10^5 E^{-1.5} \rho d),$$

где  $E$  — ускоряющее напряжение,  $\rho$  — плотность вещества,  $d$  — толщина слоя. При ускоряющем напряжении 10 кВ для слоя полимера толщиной  $d = 3$  мкм  $\alpha \sim 0.015$ , т. е. электронный пучок практически полностью поглощался в слое полимера, а для  $d = 0.02$  мкм  $\alpha \sim 0.97$ .

В связи с сильным поглощением электронов полимерными пленками толщиной более 1 мкм на поверхности образца возникают зарядовые эффекты случайного характера, которые влияют на параметры электронного зонда и делают невозможным наблюдение стабильной картины люминесценции. Использование металлического покрытия для снятия заряда в данном случае невозможно, так как металлические слои сильно поглощают и отражают оптическое излучение. Поэтому были изготовлены полимерные пленки толщиной порядка 200 Å, в которых электронный пучок поглощается слабо ( $\alpha = 0.97$ ).

Пленки отливались на поверхности специальной жидкости из раствора полимера. Пленка помещалась на предметную сеточку с размером ячейки 0.5 мм и после сушки при температуре 60–80° С помещалась в камеру объектов микроскопа.

Результаты исследования электронностимулированной люминесценции можно суммировать следующим образом.

1. Вид поверхности полимерного образца представлял собой набор отдельных областей излучения (рис. 2). Наиболее яркие из них сохранялись в течение нескольких проходов электронного зонда. Расположение слабо светящихся областей менялось при каждом проходе электронного зонда.

2. Размеры люминесцирующих областей не изменялись вплоть до степени увеличений порядка  $1000^x$ .

3. При степени увеличения более  $1000^x$  излучение полимерной пленки не наблюдалось.

4. Концентрация излучающих областей составляет  $\sim 10^7 - 10^8$  см<sup>-2</sup>.

Анализируя полученные результаты, можно констатировать общие черты данного явления ЭСЛ с обнаруженной ранее электролюминесценцией (ЭЛ) [2]. А именно: излучение происходит не во всем объеме полимерной пленки, а в тех отдельных ее областях, в которых наиболее благоприятные условия для генерации и рекомбинации электронно-дырочных пар (ЭДП).

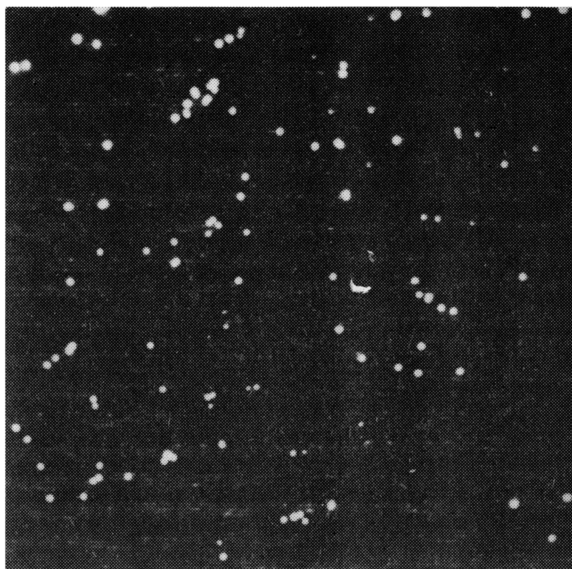


Рис. 2.

Интенсивность излучения зависит от количества рекомбинирующих электронно-дырочных пар. В случае ЭЛ их концентрация обусловлена величиной инжекционного тока из электродов, а в случае ЭСЛ — концентрацией электронно-дырочных пар, возникших в результате взаимодействия электронов электронного зонда с полимерным материалом. Этим, по-видимому, объясняется неустойчивое излучение в некоторых областях полимерного образца, так как при последовательном сканировании локальная концентрация заряженных пар может быть различна в разных участках полимера по разным причинам, например, флуктуации плотности, локальной степени кристалличности, разной скорости рекомбинации. Малая скорость рекомбинации может привести к накоплению заряда в образце, а большая — к рассасыванию заряда. Этим можно объяснить непостоянство свечения отдельных областей полимерной пленки.

Рассмотрим влияние степени увеличения электронного микроскопа на интенсивность излучения полимерного образца. Необходимо помнить, что рост увеличения происходит при уменьшении размера раstra на поверхности исследуемой пленки, но при постоянном токе электронного

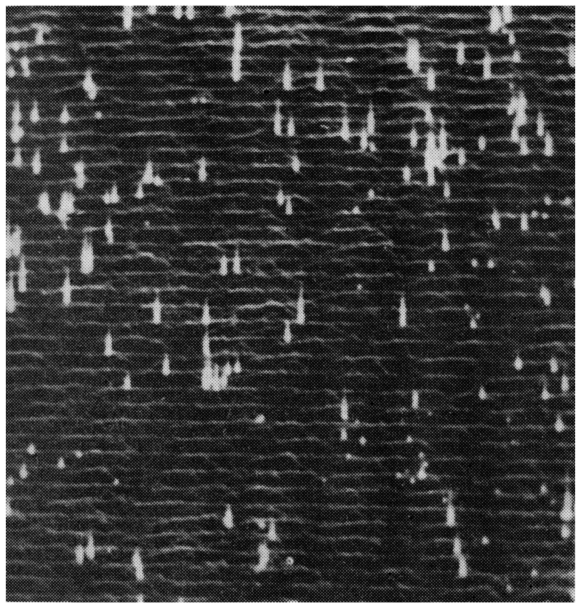


Рис. 3.

пучка и при неизменном размере раstra на экране ЭЛТ, т.е. когда доза облучения полимера повышается с ростом увеличения.

1. Локальная концентрация ЭДП, которую мы имеем при относительно низких дозах облучения (степень увеличения  $< 1000^x$ ), достаточна для излучательной рекомбинации, которую мы наблюдаем в виде ЭЛС. При этом в зависимости от локальных свойств образца свечение отдельных областей имеет разную интенсивность, что хорошо видно на рис. 3, на котором изображение получено в режиме Y-модуляции.

При Y-модуляции пучок на экране ЭЛТ отклоняется в вертикальном направлении от нулевого положения на величину, пропорциональную интенсивности сигнала. Таким образом, изображение строится из ряда линий, вычерченных лучом с постоянной яркостью, а нее в результате модуляции по яркости. На рис. 3 видно, что интенсивность излучения имеет разную амплитуду и не связана с линейными размерами источников излучения. Вследствие точечного размера источников света время воздействия сигнала на луч ЭЛТ очень мало и оценить истинную величину отклонения луча не представляется возможным.

2. Локальная концентрация ЭДП, которую мы имеем при больших увеличениях (степень увеличения  $> 1000^x$ ), превышает критическую и происходит "переключение" областей излучения в проводящее состояние. В таком состоянии излучения фотонов не происходит. Аналогичный эффект наблюдался при исследовании ЭЛ в случае "переключения" образца в металлоподобное состояние [5]. Также в пользу предположения об общей природе проводящих каналов и излучающих областей в пленке говорит совпадение концентраций тех и других объектов. В частности, согласно данным работы [6], можно оценить плотность каналов, наблюдаемую в аналогичных пленках в просвечивающем электронном микроскопе, которая составляет  $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$ .

Таким образом, экспериментально показано, что при инъекции электронов в полимерную пленку с помощью электронного пучка можно создать условия, при которых возникает люминесценция, обладающая свойствами, подобными тем, которые имеет электролюминесценция, возбужденная за счет инъекции зарядов с электродов. Полученные результаты в принципе не противоречат гипотезе о зарядовой неустойчивости тонких полимерных пленок.

#### Список литературы

- [1] *Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns P.L., Holmes A.B.* // *Nature*. 1990. N 347. P. 539.
- [2] *Антупин В.С., Валеева И.Л., Лачинов А.Н.* // *Письма в ЖЭТФ*. 1992. Т. 55. С. 526.
- [3] *Zolotukhin M.G., Panasenko A.A., Sultanova V.S., Sedova E.A., Spitikhin L.V., Khalilov L.M., S.N. Salazkin, Rafikov S.R.* // *Macromol. Chem.* 1985. N 186. P. 1747.
- [4] *Beckley L.M., Lewis T.J., Taylor D.M.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1976. N 9. P. 1355.
- [5] *Valeyeva I.L., Lachinov A.N.* // *Synth. Met.* 1933. N 57/1. P. 4151-4156.
- [6] *Kornilov V.M., Lachinov A.N.* // *Synthetic Metals*. 1992. V. 53. N 1. P. 71-76.

Уфимский научный  
центр

Поступило в Редакцию  
17 марта 1994 г.