

На правах рукописи

**ЧЕБЕРЯКО КИРИЛЛ ВЛАДИМИРОВИЧ**

**СТРУКТУРА ТОНКИХ СЛОЕВ ПОЛИАНИЛИНА ДЛЯ  
ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ УСТРОЙСТВ  
ОТОБРАЖЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ**

**02.00.04 - физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



**Москва - 2003**

Работа выполнена в Институте электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор **А.В. Ванников**,  
кандидат химических наук, ведущий научный  
сотрудник **В.Ф. Иванов**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук **Н.М. Алпатова**,  
доктор химических наук **В.М. Мисин**.

Ведущая организация: Институт нефтехимического синтеза им. А.В.  
Топчиева РАН.

Защита диссертации состоится "02" декабря 2003 г. в 10 час. на заседании  
диссертационного совета Д 002.225.01 при Институте электрохимии им. А.Н.  
Фрумкина РАН по адресу: г. Москва, В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН.

Автореферат разослан "24" октября 2003 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.225.01  
кандидат химических наук

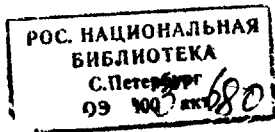
 Г.М. Корначева

2003-A  
16977

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

### Актуальность темы

Изучение физико-химических свойств полианилина (ПАН) и разработка на основе полученных теоретических и экспериментальных данных разнообразных устройств является одним из основных направлений исследований в области проводящих полимеров. При этом особое внимание уделяется изучению свойств тонких слоев ПАН с помощью таких современных методов исследования как ЭПР, ЯМР, AFM, STM, SNOM, TEM, ИК- и УФ-спектроскопия и др. Гетерогенная структура полианилиновых слоев в промежуточных степенях окисления оказывает сильное влияние на их электрические, магнитные и оптические свойства. Вследствие этого изучение гетерогенности ПАН имеет первостепенное значение как для понимания механизмов функционирования тонких пленок ПАН, так и для разработки всевозможных устройств на их основе. К такого рода устройствам, в первую очередь, относятся электрохромные и электролюминесцентные дисплеи и электрохромные светофильтры. Очевидно, что при функционировании этих устройств транспорт зарядов оказывает определяющее влияние на их характеристики. В свою очередь, эти процессы радикальным образом зависят от характера гетерогенной структуры полианилинового слоя, участвующего как в транспорте заряженных частиц, так и в процессах взаимодействия со светом. Как в первом, так и во втором случаях неоднородная структура полианилинового слоя является одним из ключевых факторов, определяющих течение процесса. Одним из наиболее перспективных направлений в области создания электролюминесцентных устройств являются устройства на основе проводящих полимеров, содержащих дисперсии наночастиц неорганических полупроводников. В связи с этим особый интерес представляют электролюминесцентные устройства на основе сульфида кадмия. Сульфид кадмия обладает высоким квантовым выходом люминесценции, относительно дешев и доступен. Поэтому очевидно, что гетерогенная структура полианилиновых слоев, используемых в качестве матрицы с включениями наночастиц сульфида кадмия будет оказывать сильное влияние на процессы транспорта носителей и, тем самым, на электролюминесценцию в целом. Среди электрохромных устройств отображения информации большой интерес представляют матричные твердотельные устройства, характеризующиеся простой и удобной адресацией. Однако, значительным недостатком этих устройств является существование кросс-токов, ответственных за «размывание» изображения в результате взаимодействия соседних ячеек матрицы. Полное подавление кросс-токов возможно при использовании в качестве структурного элемента матрицы фотоэлектрохромной ячейки с двойной (световой и



электрической) адресацией, реализованной в ходе выполнения исследований, являющихся частью диссертационной работы.

### **Целью диссертационной работы работы является:**

Исследование гетерогенных окислительно-восстановительных структур и механизма их формирования в тонких слоях ПАН при протекании окислительных химических или электрохимических процессов, а также влияния этих структур на комплекс физико-химических свойств ПАН.

Разработка и исследование свойств наноструктурированных электролюминесцентных устройств на основе слоев ПАН, содержащих диспергированные наночастицы сульфида кадмия.

Создание полностью твердотельного фотоэлектрохромного устройства на основе полианилиновых слоев и исследование его характеристик для прототипа полностью твердотельного электрохромного дисплея с матричной адресацией и исследование его характеристик.

### **Научная новизна**

В работе впервые установлены основные факторы, определяющие кинетику и механизм процессов формирования гетерогенных редокс-структур в тонких слоях на основе термически напыленного в вакууме ПАН: автокаталитический характер процессов окисления, температурные условия, процессы массопереноса, природа окислителя и т.п.

Впервые проведены количественные оценки процесса формирования гетерогенных структур при окислении слоев ПАН, полученных методом вакуумного термического напыления, измерена зависимость размерности фрактальных структур окисленных пленок от температуры окисления.

Впервые установлено, что формирование в напыленных слоях гетерогенных структур, характеризующихся наличием непроводящих промежутков, является основной причиной их низкой электрической проводимости.

Впервые разработано электролюминесцентное устройство на основе наночастиц CdS, диспергированных в полианилиновых слоях, излучающее серию узких линий с шириной на полувысоте 10 нм в диапазоне 400-600 нм.

Впервые разработано полупроводниковое фотоэлектрохромное устройство (ПФЭУ) на основе электрохромных слоев ПАН и триоксида вольфрама, полимерного твердого электролита и фоторезистора на основе сульфоселенида кадмия для матричного электрохромного дисплея.

### **Практическая значимость работы**

Результаты исследования гетерогенной структуры полианилиновых слоев в промежуточных степенях окисления могут найти широкое применение при разработке электропроводящих покрытий, электролюминесцентных и электрохромных устройств отображения информации. В первую очередь это обусловлено возможностью регулирования степени гетерогенности, топологии, размеров и типа гетерогенных структур, что оказывает определяющее влияние на электрические, оптические и магнитные свойства полианилиновых слоев. Результаты исследования электролюминесцентных устройств на основе ПАН и наночастиц CdS могут быть использованы для разработки светоизлучающих устройств с чрезвычайно узкой полосой излучения (~ 10 нм). Твердотельные фотоэлектрохромные элементы на основе ПАН и триоксида вольфрама могут быть использованы при разработке матричных электрохромных дисплеев, характеризующихся полным отсутствием кросс-токов.

### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы докладывались на научных семинарах Института Электрохимии им.А.Н.Фрумкина РАН, на конкурсах молодых ученых Института Электрохимии им.А.Н.Фрумкина РАН в 2000, 2001, 2002 гг., на международных конференциях: Fall Meeting of the Materials Research Society (29 Nov.- 03 Dec., 1999, Boston, USA); Втором Всероссийском Каргинском Симпозиуме “Химия и Физика Полимеров в начале XXI века” (29-31 мая, 2000, Черноголовка, Россия); International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ISCM’2000), July 15-21, 2000, Gastein, Austria; VII-th International Frumkin Symposium “Basic Electrochemistry for Science and Technology” (23-28 Oct.,2000, Moscow, Russia); 199<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society (March 25-29, 2001, Washington, USA); 10<sup>th</sup> Symp. “Advanced Display Technology”, Minsk, Sept.18-21, 2001; International Conference “Spectroelectrochemistry of Conducting Polymers”, Moscow, October 19-23, 2002.

### **Публикации**

Всего автором работы по материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 11 тезисов докладов на ряде перечисленных выше международных и российских конференций.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, включающего наименований. Работа изложена на страницах, включая рисунков и таблиц.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели и задачи, определены научная новизна и возможные области применения результатов исследований.

**ПЕРВАЯ ГЛАВА** содержит обзор современной литературы по трем основным направлениям: по способам получения и гетерогенной структуре ПАН а также по явлениям электролюминесценции и электрохромизма в полианилине. В первой части приведен сравнительный анализ основных методов получения ПАН. Описывается номенклатура ПАН в различных степенях окисления, рассмотрено возникновение представлений о гетерогенности и ее влияние, в основном, на электрические и магнитные свойства ПАН. При этом особое внимание уделено слоям (пленкам) ПАН. Отмечено, что этот вопрос недостаточно освещен в современной литературе. В частности, в публикациях на эту тему не обсуждаются необходимые условия и механизм формирования гетерогенных окислительно-восстановительных структур.

Во второй части литературного обзора рассмотрены механизмы процессов электролюминесценции в различного рода структурах на основе ПАН. В частности, изложены физические основы электролюминесценции, природа ее возникновения в полимерных и низкомолекулярных материалах. Описываются различные типы и конфигурации электролюминесцентных устройств (ЭЛУ). Рассмотрены основные проблемы, с которыми приходится сталкиваться при создании ЭЛУ. Особое внимание уделяется применению ПАН и других проводящих полимеров, а также созданию нанокомпозитных ЭЛУ на основе ПАН и неорганических полупроводниковых материалов. Обосновывается выбор различных конфигураций для ЭЛУ. Обращается внимание на влияние квантоворазмерных эффектов на свойства электролюминесцентных устройств, в частности, изменение длины волны электролюминесценции в зависимости от размера неорганических полупроводниковых частиц.

В третьей части описываются электрохромные устройства на основе ПАН и других проводящих полимеров, основные типы и конфигурации электрохромных устройств. Подробно рассмотрены электрохромные свойства ПАН, процессы, проходящие во время электрохимического окисления и приводящие к возникновению окраски, описаны частицы, ответственные за возникновение окраски, приведены результаты анализа электронной структуры ПАН по электронным спектрам поглощения полианилиновых слоев.

**ВТОРАЯ** глава (методическая часть) содержит описание поставленных экспериментов, список используемых материалов и научного оборудования. Описывается химический синтез ПАН. Приведена методика синтеза растворимого в большинстве

органических растворителей ПАН. Представлены методики получения пленок ПАН различными методами – вакуумным напылением, поливом на центрифуге, электрохимическим синтезом. Описываются методики обработки пленок ПАН, проводимой после синтеза. Приведены схематические изображения и блок-схемы некоторых установок, сконструированных и используемых в работе, а также методики подготовки образцов для измерений на этих установках. Так, для измерения электролюминесцентных характеристик использовалась следующая установка:

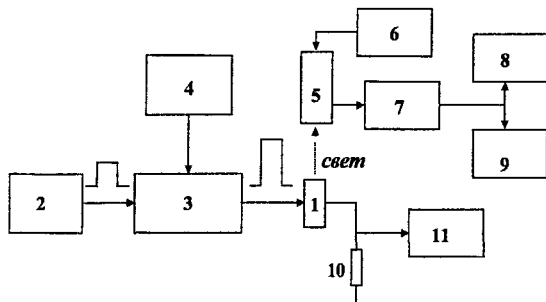


Рисунок 1. Блок-схема установки для измерения электролюминесцентных характеристик. 1- электролюминесцентная ячейка, 2- генератор импульсов, 3- усилитель, 4- источник питания, 5- ФЭУ, 6- источник питания ФЭУ, 7- усилитель, 8- осциллограф (регистрация оптического отклика), 9- компьютер с АЦП, 10- измерительное сопротивление, 11- осциллограф (регистрация токового отклика).

Для проведения спектроэлектрохимических измерений была использована следующая установка:

Для проведения спектроэлектрохимических измерений была использована следующая установка:

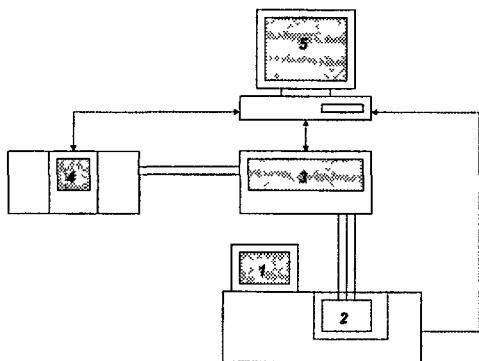


Рисунок 2. Блок-схема установки для спектроэлектрохимических исследований. 1 - спектрофотометр Beckman DU-7 HS; 2 - спектроэлектрохимическая ячейка; 3 - потенциостат/гальваностат HA-501G (Hokuto Denko Ltd.); 4 - цифровой запоминающий осциллограф Nicolet 2090; 5 - персональный компьютер.

Для измерения сенситометрических характеристик использовали лампу КГМ-150, пакет светофильтров, затвор и ФЭУ, смонтированные на оптической скамье.

Измерения топографии поверхности пленок ПАН были проведены на зондовом микроскопе Femtoskan (МГУ).

**ТРЕТЬЯ** глава посвящена описанию и обсуждению экспериментальных результатов исследований, направленных на изучение процессов формирования гетерогенных образований с различной степенью окисления в полианилине слоях в ходе окислительных процессов. Совокупность имеющихся экспериментальных и литературных данных позволяет сделать вывод о термодинамической и кинетической обусловленности процесса структурообразования в полианилиновых слоях, связанного с формированием окислительно-восстановительных гетерогенных структур и его определяющем влиянии на весь комплекс физико-химических свойств ПАН. Хотя, в основном, исследовались слои ПАН, полученные термическим напылением в вакууме, являющиеся модельным объектом при изучении процесса формирования гетерогенных структур, также исследовались и пленки, полученные электрохимическими и химическими методами. Отмечается, что характер гетерогенности на разных структурных уровнях (микроскопическом и макроскопическом) зависит от скорости окисления, природы и концентрации окислителя, характера массопереноса, температуры, предыстории пленки ПАН, и т.д. Таким образом, различное поведение пленок ПАН может быть объяснено существованием разного рода окислительно-восстановительных неоднородностей в различных масштабах, зависящим от вышеупомянутых факторов как в ходе синтеза так и в процессе окисления. Процесс окисления пленки напыленного ПАН в 3.3 М растворе  $\text{HNO}_3$  носит явно выраженный автокаталитический характер (Рис. 3.)

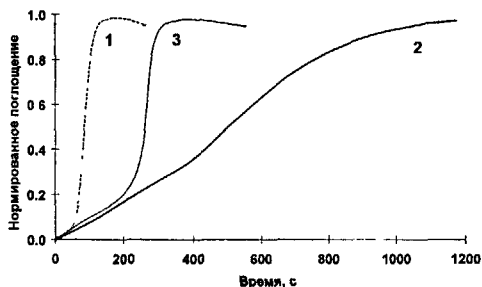


Рисунок 3. Изменение суммарной оптической плотности слоя 3.3 М водного раствора  $\text{HNO}_3$  и пленки напыленного ПАН: 1) - без перемешивания; 2 - с перемешиванием; 3 - с временным прекращением перемешивания.

Перемешивание раствора азотной кислоты препятствует формированию макроскопической структуры и уменьшает скорость окисления пленки ПАН (Рис. 3 кривая 2). Прекращение перемешивания приводит к восстановлению начальной скорости окисления, характерной для неперемешиваемого раствора (Рис. 3. кривая 3) и началу процесса формирования макроструктуры. Эти данные также свидетельствуют о негомогенном распределении каталитических центров в реакционном объеме и существовании двух направлений реакции: 1) медленно протекающем прямом окислении олигомеров лейкоэмерльдина на поверхности вакуумно напыленного ПАН доминирующем при перемешивании раствора; 2) более быстром окислении растворенных олигомеров лейкоэмерльдина происходящем в неперемешиваемом растворе.



Наложение процессов растворения и окисления олигоанилинов приводит к неравномерному распределению их окисленной формы в растворе. В то же время каталитическое влияние растворенных окисленных олигомеров приводит к увеличению скорости окисления на поверхности пленки ПАН. Перемешивание раствора приводит к уменьшению приповерхностной концентрации окисленных олигомеров вблизи поверхности пленки и, как следствие, к уменьшению скорости окисления. В перемешиваемом растворе образуются как макроскопические так и микроскопические гетерогенные структуры, тогда как при перемешивании – только микроскопические. На начальном этапе процесса окисления образцы характеризуются однородным распределением величины оптического поглощения (или светопропускания) по поверхности. В конце процесса в образцах формируется ячеистая микроструктура с элементами нитевидных образований (Рис. 4.).

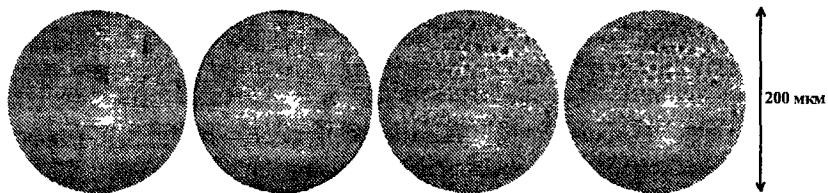


Рисунок 4. Пленки вакуумно-напыленного ПАН после обработки водными растворами 3.3 М  $\text{HNO}_3$  при различных температурах, °С: а- 0; б- 10; в- 20; з- 30.

Фрактальная (клеточная) размерность изображений образцов, полученная с помощью программы FRACTAL, представлена на рис. 5. Из рисунка 5 видно, что с ростом температуры окисления образца фрактальная размерность увеличивается.

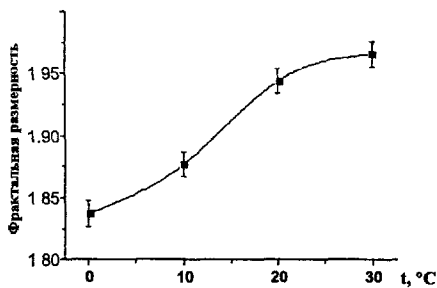


Рисунок 5. Фрактальная размерность для предельно окисленных пленок ПАН в зависимости от температуры окисления.

Это свидетельствует о том, что при высоких температурах окисления образуется более регулярная структура, чем при низких температурах, для которых характерны более хаотичные структуры.

Это подтверждается данными измерения флуктуаций локального светопропускания вдоль произвольно выбранной маршрутной линии для образцов, окисленных при различных температурах (Рис. 6)

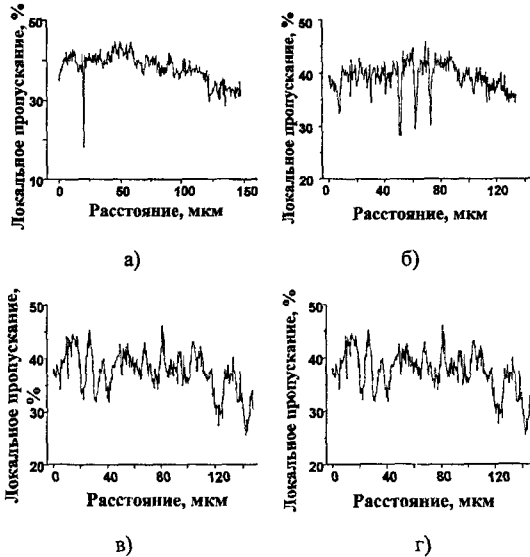


Рисунок 6. Флуктуации локального пропускания предельно окисленных вакуумно напыленных пленок ПАН вдоль произвольно выбранной маршрутной линии для образцов, окисленных водными растворами  $3.3M HNO_3$  при различных температурах, °С: а - 0; б - 10; в - 20; г - 30.

На представленных графиках видно, что величина локального светопропускания для каждого образца колеблется около некоторого среднего уровня. Вместе с тем наблюдаются и резкие минимумы светопропускания, частота и амплитуда которых различны для различных температур окисления образцов напыленного ПАН. Наблюдаемые минимумы, очевидно, связаны с тем, что при движении по случайной траектории периодически пересекаются области повышенной оптической плотности, отличающиеся степенью окисления от соседних областей. Таким образом, возникающая при окислении гетерогенная редокс-структура при повышении температуры окисления становится более регулярной. Суммируя вышеприведенные данные, можно сказать, что степень структурирования при окислении пленок напыленного ПАН может быть охарактеризована количественно.

Условия образования гетерогенных структур наминают таковые для диссипативных структур, формирующихся в реакциях Белоусова-Жаботинского. Действительно, в обоих случаях необходимым условием для их формирования является неравновесный характер системы и наличие автокаталитических стадий в процессе их формирования. Однако, создание математической модели структурообразования, в частности, осложнено тем, что в отличие классических систем, в которых реализуется реакция Белоусова-Жаботинского, наша система является двухфазной.

Влияние микроскопической гетерогенности на свойства полианилиновых слоев хорошо видно на примере электрической проводимости. Измерения проводимости показывают, что непосредственно после испарения ПАН находится в практически полностью восстановленной основной форме и характеризуется отсутствием ЭПР-сигнала. В процессе последующего окисления и протонирования наблюдается появление ЭПР-сигнала с параметрами, типичными для обычного ПАН в форме высокопроводящей соли эмеральдина. Таким образом, парамагнитные свойства свидетельствуют о высокой локальной концентрации носителей зарядов, что резко контрастирует с низкой объемной проводимостью. Электрическая проводимость окисленного вакуумно-напыленного ПАН составляет примерно  $10^{-4}$  См/см, что на 4-5 порядков меньше, чем у обычного ПАН. Причина этого заключается в микроскопической структуре окисленных участков, что подтверждается микрофотографиями, а также данными, полученными другими методами.



Рисунок 7. Гетероструктуры в вакуумно напыленной пленке ПАН в микроскопическом масштабе после 85 с окисления в 3.3 М водном растворе  $HNO_3$  при температуре  $15^{\circ}C$ .

На микрофотографиях хорошо видны высокопроводящие, сильно окисленные темно зеленые участки – фрагменты эмеральдина, распределенные в непроводящей изолирующей среде лейкоэмеральдина. Результаты, полученные при исследовании поверхности слоев напыленного ПАН на ранних стадиях окисления методом атомной силовой микроскопии, хорошо коррелируют с данными оптической микроскопии (Рис. 8). На рисунке светлые (наиболее высокие) области должны совпадать с наиболее окисленными (наиболее допированными) участками пленки ПАН.

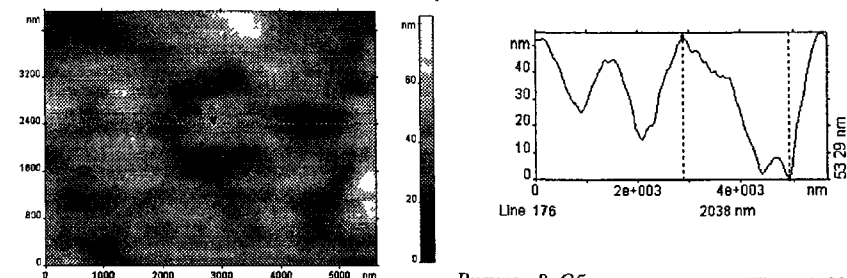


Рисунок 8. Образец вакуумно-напыленного на стекло ПАН, время окисления в 3,3 М  $HNO_3$ .

1 м. 25 сек.,  $t=15^{\circ}C$

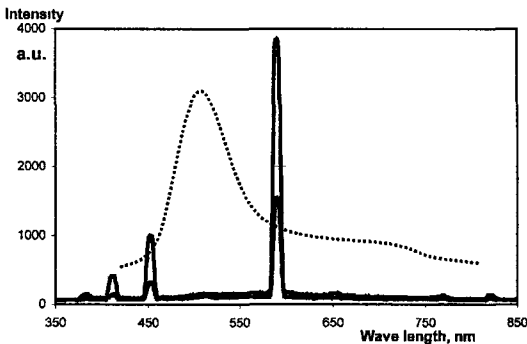
Т.о., низкая проводимость напыленных слоев при макроскопических измерениях обусловлена их гетерогенной структурой, формирующейся в существенно неравновесных условиях в автокаталитическом процессе.

Проведенное исследование свидетельствует о том, что процесс формирования гетерогенных редокс-структур в пленках ПАН может быть исследован с помощью объективных методов контроля, обеспечивающих получение численных данных, характеризующих процесс структурирования.

Существование непроводящих промежутков в полуокисленном вакуумно напыленном ПАН подтверждается спектроскопическими данными, демонстрирующими образование так называемого «захваченного» заряда, связанного с инжекцией носителей из проводящих областей в непроводящие промежутки.

Следует отметить, что процесс окисления может быть разделен на две стадии. На первой стадии преимущественно наблюдается процесс образования зародышей и далее на второй стадии – их рост. В этом отношении он напоминает процесс фазового перехода (например, роста кристаллов).

**ЧЕТВЕРТАЯ** глава посвящена электролюминесценции ПАН. В работе использовали образцы сэндвич-типа Al/PANI-CdS/ITO. Средняя толщина полимерного слоя полученных композиций составляла величину от нескольких десятых до ~2 мк. При измерениях были использованы как депротонированные (PANB), так и протонированные (PANS) образцы. Электролюминесценция наблюдалась при подаче импульсов электрического напряжения (12-20 В) длительностью несколько десятков микросекунд с отрицательной полярностью алюминиевого и положительной полярностью оксидного электродов. На рис.9 приведен спектр электролюминесценции образцов PANB/CdS.



*Рисунок 9. Спектр излучения электролюминесцентного устройства ITO/PANB(CdS)/Al. Точечная линия – спектр фотолуминесценции CdS по литературным данным.*

На рисунке 10 приведена схематическая контактная диаграмма ЭЛУ при подаче импульса электрического напряжения с учетом положения уровней Ферми (работы выхода) контактирующих слоев (ITO - -4,9 эВ; Al - -4,1 эВ; CdS(sp) - -4,4 эВ) и процесса испускания света наночастицами CdS.

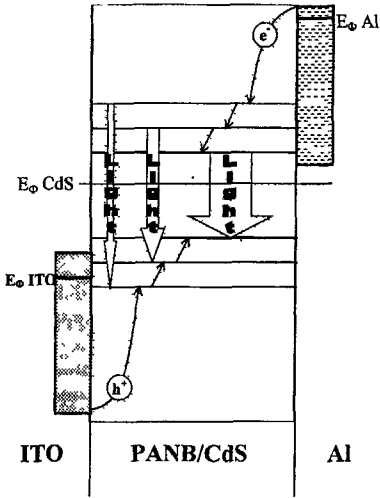


Рисунок 10. Схематическая диаграмма контактов в электролюминесцентном устройстве на основе PANB и наночастиц CdS.

На рис. 11 показана кинетика изменения тока и интенсивности света, излучаемого ячейкой на основе протонированного ПАИ (PANS) и наночастиц CdS при подаче на образец импульса электрического напряжения.

Величина отношения интенсивности излучаемого света к величине проходящего тока монотонно уменьшается с ростом приложенного напряжения. Эффективный квантовый выход электролюминесценции данного типа ячейки

уменьшается при увеличении подаваемого напряжения.

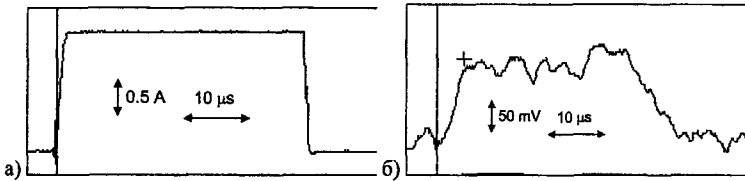


Рисунок 11. Кинетика изменения тока (а) и света (б), излучаемого электролюминесцентной ячейкой на основе PANS-CdS при подаче импульса электрического напряжения с амплитудой +15 В.

Для электролюминесцентных ячеек на основе непротонированного ПАИ (PAN-Base) и наночастиц CdS токовая кинетика выглядит совершенно иначе (Рис. 12а). Следует отметить, что величина стационарного тока при примерно той же амплитуде импульса напряжения существенно меньше, а интенсивность излучаемого света в несколько десятков раз выше. Квантовая эффективность электролюминесценции примерно на два порядка выше, чем для ячейки на основе протонированного ПАИ (PAN-Salt). Кроме того, наблюдаются необычные флуктуации тока, характерной особенностью которых являются большая амплитуда и наличие выбросов тока обратной полярности притом, что направление внешнего электрического поля не меняется. Оценка интенсивности свечения при напряжении  $\sim 17$  В дает величину  $\sim 100$  кд/м<sup>2</sup>. Однако, при этом длительность непрерывного свечения составляет несколько секунд и восстанавливается через примерно 20 часов выдержки электролюминесцентного слоя в неработающем состоянии.

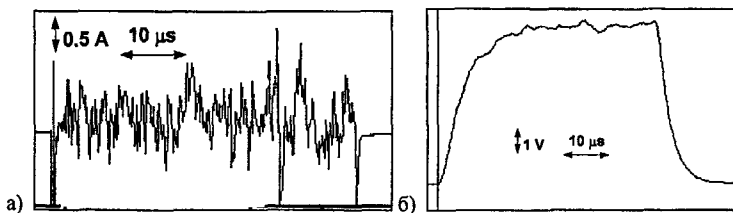


Рисунок 12. Кинетика изменения тока (а) и света (б), излучаемого электролюминесцентной ячейкой на основе PANB-CdS при подаче импульса электрического напряжения с амплитудой 16.8 В.

Наблюдаемые явления могут быть объяснены на основе представлений о рекомбинации дырок и электронов на границе раздела CdS и ПАН, сопровождающейся высвечиванием части выделяющейся при этом энергии. Поскольку наночастицы CdS распределены в пленке ПАН, то транспорт носителей осуществляется посредством перескоков носителей между наночастицами. Таким образом, возникают ограничения в транспорте носителей заряда n-типа. В отличие от типичной ситуации граница раздела фаз с различными типами проводимости в данном случае является распределенной по всему объему пленки ПАН, что должно приводить к увеличению интенсивности свечения. Меньшая (примерно на два порядка) интенсивность свечения при использовании высокопроводящего PANS по сравнению с аналогичным параметром для ячейки на основе плохо проводящего PANB, очевидно, обусловлена более эффективным тушением возбужденных состояний полианилином с квазиметаллической проводимостью.

Интенсивная электролюминесценция наблюдалась во всем видимом диапазоне спектра при подаче импульсов электрического напряжения с амплитудой 20 В и длительностью 20 мкс. После 5 импульсов электрического напряжения с интервалом в 10 с световой сигнал сильно уменьшается. Для того чтобы вернуться к прежним значениям сигнала, необходимо подать импульс напряжения примерно той же амплитуды и длительности, но обратной полярности. После подачи импульса напряжения обратной полярности амплитуда светового сигнала снова увеличивается.

Суммируя полученные данные можно сказать, что наблюдаемые явления являются сложными по своей природе. Обращает на себя внимание тот факт, что большие флуктуации тока при электролюминесценции не сказываются заметным образом на кинетике рекомбинационных процессов, приводящих к светоизлучению. Учитывая большую поверхность раздела на границе PAN/CdS, можно предположить, что это обусловлено процессами заряда/разряда соответствующих емкостей на границе раздела полимер/полупроводник. Характерной особенностью этих процессов является то, что наряду

с токами заряда емкости при неизменной постоянной полярности приложенного внешнего напряжения происходит и их разряд, при котором направление тока меняется на противоположное начальному. По-видимому, это происходит благодаря ассоциации наночастиц, приводящей к компенсации внешнего поля. Случайное «слипание» таких ассоциатов приводит к появлению областей, в которых электрическое поле, приложенное в направлении, обратном по отношению к направлению внешнего поля, превосходит его по своей амплитуде. Электрический разряд, происходящий после «слипания» ассоциатов, ответственен за протекание токов обратной полярности. Параллельно с этими процессами протекает также процесс рекомбинации, для которого образование таких случайных ассоциатов является необходимым условием для обеспечения транспорта носителей n-типа по системе цепочек наночастиц CdS. Проверка этих предположений будет проведена в ходе дальнейших исследований. Другая интересная особенность наблюдаемых явлений связана с «реанимацией» светоизлучающих характеристик после прохождения электрического импульса обратной полярности. Наблюдаемое «истощение» светоизлучающей способности, по-видимому, обусловлено соответствующим уменьшением концентрации основных носителей n-типа в наночастицах CdS. Это может быть вызвано тем, что транспорт электронов по цепочке наночастиц в направлении от металлического электрода происходит по прыжковому механизму. Стохастический характер этого процесса обуславливает уменьшение скорости восстановления концентрации основных носителей по мере удаления от поверхности металлического электрода. В этом случае прохождение электрического импульса обратной полярности восстанавливает начальную концентрацию электронов в области наиболее интенсивной рекомбинации дырок и электронов. Подтверждением этой точки зрения является то, что использование переменного напряжения позволило существенно увеличить рабочий ресурс электролюминесцентной системы на основе ПАН и наночастиц CdS.

Таким образом, механизм процессов электролюминесценции в этой системе является достаточно сложным. По-видимому, одной из основных причин уменьшения проходящего через систему тока является постепенное разрушение тонкого алюминиевого электрода на поверхности пленки ПАН.

В ПЯТОЙ главе описывается разработка и изготовление полностью твердотельного электрохромного элемента на основе электрохромных слоев ПАН и  $WO_3$  для электрохромного дисплея. В качестве полиэлектролита использовалась полиамидосульфокислота (ПАСК), а тонкая пленка фоторезистора  $CdS_xSe_{1-x}$  использовалась в качестве управляемого светом электронного ключа. Структура и принцип функционирования такого электрохромного элемента представлены на рисунках 13 и 14.

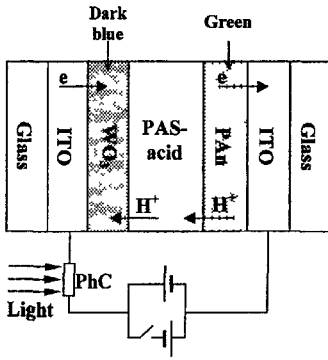


Рисунок 13. Схематическое изображение одного элемента фотоэлектрохромного дисплея (электрохимической ячейки) до окрашивания а) и после окрашивания б).

В процессе разработки электрохромного элемента было необходимо произвести согласование электрических параметров всех компонентов системы для достижения максимальной чувствительности фотоэлектрохромного элемента. Поэтому было проведено исследование сенситометрических характеристик элемента при различных значениях проводимости электрохромного слоя, обуславливающих различный характер перераспределения приложенного внешнего напряжения между электрохромным слоем и слоем полупроводника. Измерения проводились на модельных объектах следующей конфигурации: стекло/SnO<sub>2</sub>/CdSe/Red-Ox/SnO<sub>2</sub>/стекло

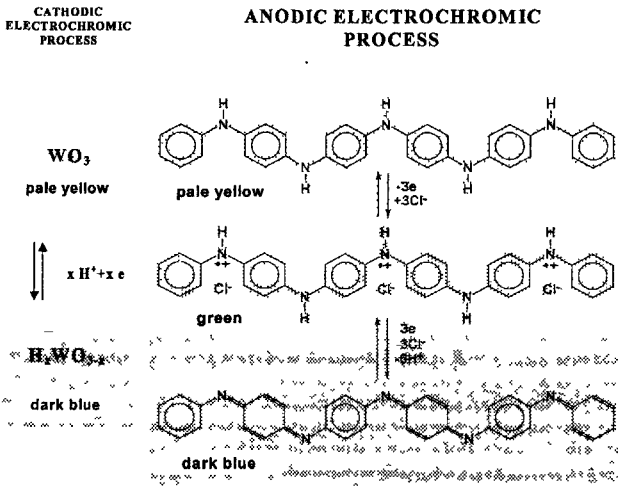


Рисунок 14. Схематическое изображение электрохимических процессов, приводящих к окрашиванию рабочих электродов.

В качестве модельных регистрирующих слоев, а также для обеспечения электролитического контакта с поверхностью полупроводника в фото-

электрохимическом эксперименте, в работе использованы образцы полиакриламидного геля фиксированной площади, пропитанный 0.1M раствором гидрохинона в присутствии фонового электролита NaClO<sub>4</sub> в различной концентрации (1M, 0.1M, 0.001M, 0.0001M). Для определения сенситометрических характеристик процессов и материалов используют зависимости  $A=f(\lg H)$  (где A- оптическое поглощение, генерированное в регистрирующем слое, H- величина энергетической экспозиции, Дж/см<sup>2</sup>). При этом чувствительность S,



имеющая размерность  $\text{см}^2/\text{Дж}$ , определяется как величина обратная экспозиции необходимой для увеличения оптического поглощения по сравнению с неэкспонированными участками (фоном или вуалью) на критериальную величину (0.1 или 0.2). Для полупроводниковых фотоэлектронных устройств в широком диапазоне значений прошедшего удельного заряда  $Q$  его величина пропорциональна генерированному оптическому поглощению  $A$ . Вследствие этого характеристические кривые  $A=f(\lg H)$ , где  $H$  - величина энергетической экспозиции, для данного типа фотографической системы с точностью до постоянной совпадают с зависимостями  $Q=f(\lg H)$ , т.е. чувствительность в этом случае определяется как обратная величина экспозиции, при которой заряд, прошедший за время экспонирования через устройство, достаточен, чтобы генерировать в регистрирующем слое критериальную оптическую плотность. С учетом вышесказанного получаем

$$S = \frac{1}{\Delta H \frac{0.2nF}{10f}}, [\text{см}^2 \cdot \text{Дж}^{-1}] \quad (1)$$

где  $\epsilon$  - коэффициент экстинкции окрашенного продукта, л-моль см;  $F$  - число Фарадея, Кл-г-экв $^{-1}$ ;  $n$  - число электронов, участвующих в элементарном электрохимическом акте, приводящем к образованию окрашенного продукта;  $f$  - выход по току окрашенного продукта, %;  $Q$  - плотность прошедшего заряда, Кл-см $^{-2}$ .

Концентрация электролита в регистрирующем слое является одним из определяющих параметров ПФЭУ. Падение электрического напряжения на каждом из этих слоев, в свою очередь, оказывает определяющее влияние на процессы формирования оптической плотности на электроде. Т.о., оценку чувствительности ПФЭУ для различных составов регистрирующего слоя производили на основании зависимостей  $Q=f(\lg H)$ . На полупроводниковом электроде протекал фарадеевский процесс окисления гидрохинона. Изменение энергетической экспозиции производили путем ослабления интенсивности светового потока нейтральными светофильтрами.

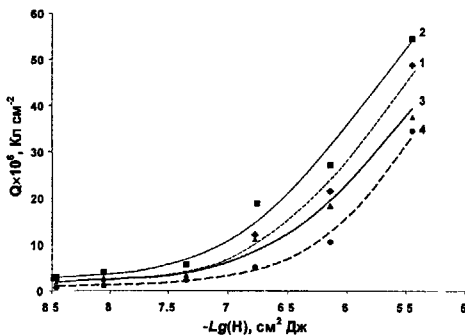


Рисунок 15. Характеристические кривые  $Q=f(\lg H)$  для системы  $\text{CdSe}/0.1\text{M}$  раствор гидрохинона при анодной поляризации в присутствии фонового электролита  $\text{NaClO}_4$  в различной концентрации: 1- 1M; 2- 0.1M; 3- 0.001M; 4- 0.0001M.  $[H]=\text{Дж/см}^2$ .

На рис. 15 приведены

характеристические кривые  $Q=f(\lg H)$  для системы CdSe/раствор гидрохинона и фоновое электролита. Из рисунка видно, что при увеличении концентрации фоновое электролита от 1М до 0.1М чувствительность системы возрастает, достигая максимума при концентрации фоновое электролита 0.1М, и затем начинает уменьшаться (рис. 16).

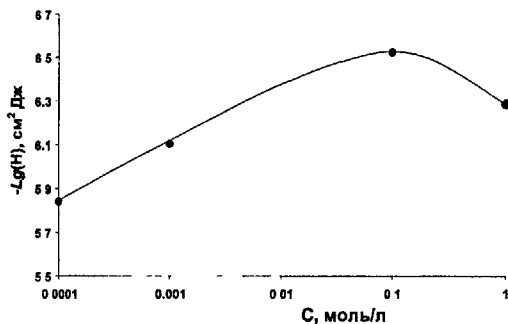


Рисунок 16. Зависимость величины критериальной экспозиции  $H_{Q=0.2}$  мкКв/см<sup>2</sup> системы CdSe/0.1М раствор гидрохинона при анодной поляризации полупроводникового электрода от концентрации фоновое электролита NaClO<sub>4</sub>

Таким образом, при концентрации фоновое электролита  $\sim 0.1$ М наблюдается оптимальное согласование электрических характеристик фотопроводникового и регистрирующего слоев ПФЭУ. Наличие оптимального распределения приложенного напряжения в области 0.1 М между слоями ПФЭУ может быть объяснено с учетом зависимости коэффициента фотоэлектрического усиления в фотопроводниковом слое и скорости электрохимического процесса в регистрирующем слое от падения напряжения на них. Действительно, в соответствии с формулой (2)

$$G = \frac{\mu \tau U_{sc}}{d^2} \quad (2)$$

(где  $\mu$ - подвижность носителей в полупроводнике;  $\tau$ - время жизни неравновесных носителей;  $d$ - толщина слоя полупроводника,  $U_{sc}$ - падение напряжения на нем.)

коэффициент фотоэлектрического усиления  $G$  в полупроводнике возрастает с ростом падения напряжения на нем. В то же время, значительное перераспределение падения напряжения в пользу фотопроводникового слоя, происходящее при повышении концентрации электролита в регистрирующем слое, приводит к снижению напряжения, приходящегося на регистрирующий слой ( $a$ , значит, и скачка потенциала на границе между полупроводниковым электродом и регистрирующим слоем), которое, в свою очередь, приводит к снижению скорости электрохимической реакции  $I_a$  (3)

$$I_a = i_0 \exp(\alpha n F \eta / RT) c_a \quad (3)$$

(где  $i_0$  – ток обмена;  $\alpha$  – коэффициент переноса;  $F$  – число Фарадея;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $\eta$  – величина анодного перенапряжения, являющаяся монотонной функцией приложенного напряжения  $U$ ,  $c_q$  – приэлектродная концентрация гидрохинона).

Полученный результат является важным для ПФЭУ любого типа, в том числе, для тех, в которых нет прямого контакта между электролитом и слоем полупроводника. Такая ситуация в принципе имеет место для полностью твердотельного фотоэлектрохромного элемента на основе электрохромных слоев ПАН и  $WO_3$  для матричного электрохромного дисплея, рассмотренного с данной работе, в котором полупроводниковый слой выполняет функцию электронного ключа и не находится в прямом контакте с электролитом.

Было показано, что светочувствительность единичного фотоэлектрохромного элемента и, следовательно, эффективность работы дисплея сильно зависит от величины электрического напряжения ( $U$ ) и проводимости слоя электролита, влияющей на характер распределения  $U$  между слоем электролита и фотопроводника, определяющего скорость суммарного электрохимического процесса.

После проведения согласования между полупроводниковой и электрохромной частями ПФЭУ, была создана (изготовлена) модель одного пикселя полупроводникового фотоэлектрохромного дисплея на основе комбинации электрохромов  $WO_3$ -ПАН. Этот выбор был обусловлен полной комплиментарностью катодного и анодного электрохромов в соответствии со схемой процессов представленных на рисунке 14.

Как видно из рис. 13 полупроводниковый мостик выполняет роль электрического ключа, выборочно замыкая одну индивидуальную цепь при освещении участка дисплея. Использовалась планарная схема ячейки. В качестве рабочих электродов использовали слой золота, вакуумно напыленного на стекло. Слой  $WO_3$  напыляли под вакуумом через теньевую маску. Слой ПАН наносился электрохимическим путем, в потенциостатическом режиме. Мостики полупроводника напыляли под вакуумом. Затем все устройство покрывалось слоем полиэлектролита на основе полиамидосульфокислоты. Токосоводящие шины изготавливались из алюминия, напылением под вакуумом. Таким образом, на модельном образце были сняты зависимости чувствительности от приложенного напряжения при двух различных напряжениях и двух временах экспозиции. Эти зависимости представлены в виде графиков на рис.17.

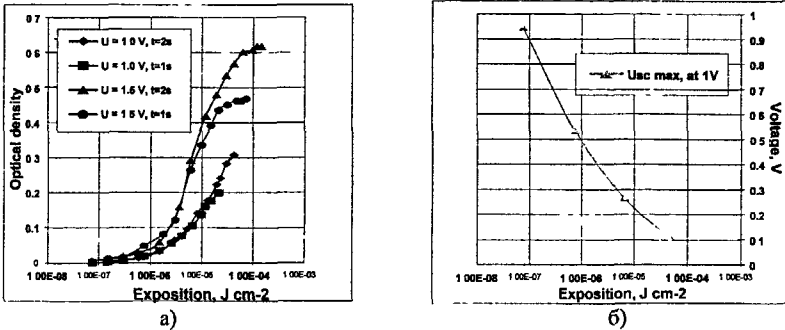


Рисунок 17. Характеристические кривые (зависимости оптической плотности электрохромного слоя от десятичного логарифма энергии экспозиции) для фотоэлектрохромного элемента при различных значениях напряжения и временах экспозиции – а), и падение напряжения ( $U_{sc}$ ) на фотопроводниковом слое – б).

Таким образом, если концентрация электролита и интенсивность засветки постоянны, увеличение внешнего напряжения приводит к увеличению скорости фотоэлектрохимических процессов и вызывает устойчивый сдвиг характеристических кривых в область низких экспозиций. Как и следовало ожидать при увеличении потока света, падающего на фотопроводник, происходит уменьшение падения напряжения на нем. Принимая во внимание характер зависимости скорости фотоэлектрохимических процессов от напряжения, можно предположить, что светочувствительность системы должна быть по крайней мере на порядок выше при использовании импульсов напряжения с амплитудой 10-20 В. В таком случае устройство может быть использовано как обратимый фотографический элемент с высокой чувствительностью.

Следует отметить, что благодаря выбранной конфигурации элемента (пространственно разнесенному фотопроводниковому ключу с электрохромным слоем) в матричной системе проектируемого дисплея будут полностью исключены кросс-токи между соседними элементами матрицы.

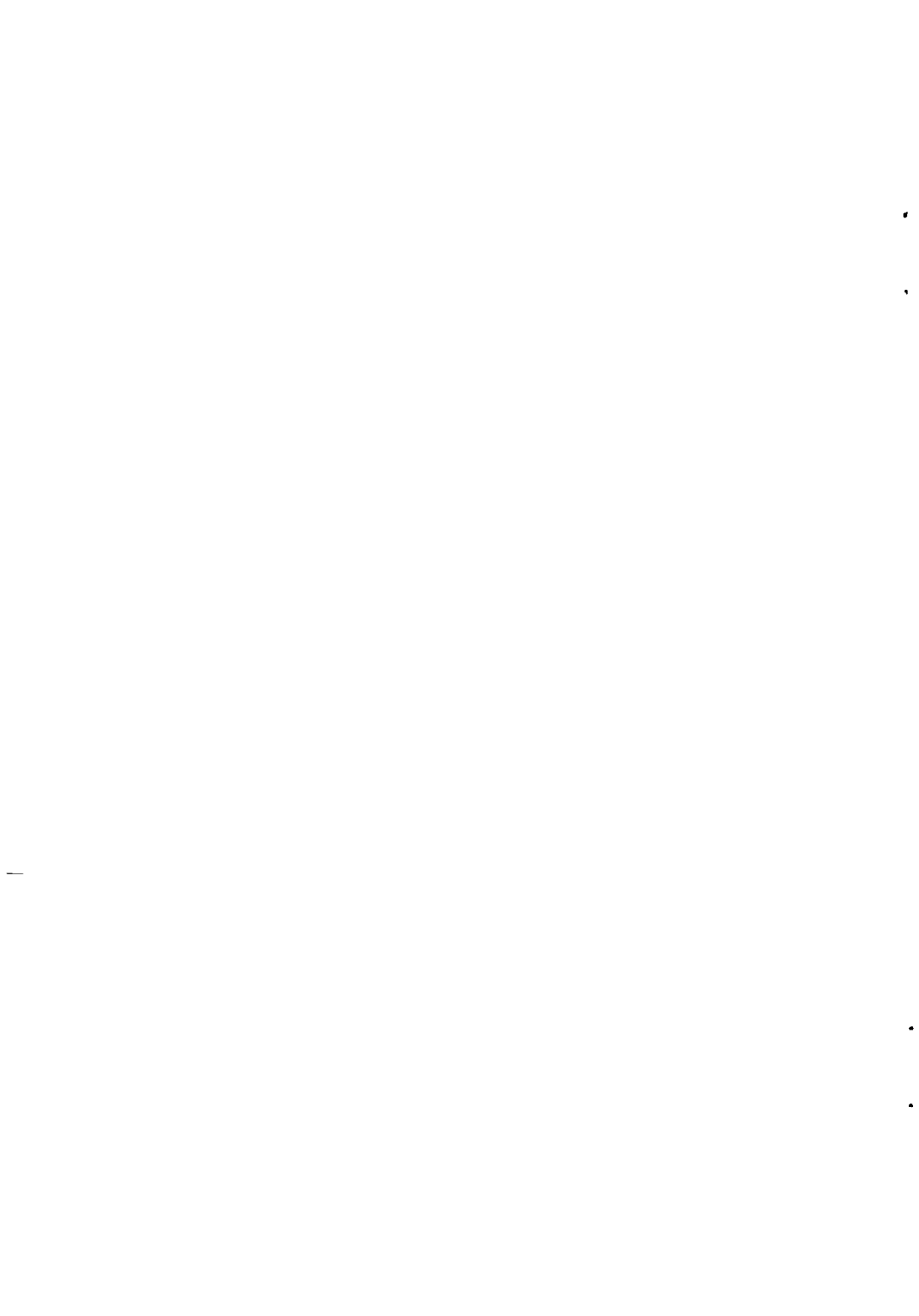
**ВЫВОДЫ:**

1. Установлено, что процесс окисления в водных растворах азотной кислоты полианилиновых слоев, полученных методом вакуумного термического напыления, имеет автокаталитический характер, оказывающий определяющее влияние на формирование гетерогенных редокс – структур в промежуточных степенях окисления полианилина.
2. Показано, что с увеличением степени неравновесности процесса окисления фрактальная (клеточная) размерность гетерогенных структурных элементов монотонно возрастает и степень упорядоченности гетерогенной структуры в целом увеличивается.
3. Установлено, что меньшая величина электрической проводимости напыленных слоев полианилина после их окисления по сравнению с химически синтезированным полимером обусловлена, в основном, характером гетерогенной структуры, формирующейся при окислении, в которой высокопроводящие области разделены непроводящими промежутками.
4. Разработано и изготовлено электролюминесцентное устройство сэндвич-типа на основе пленок полианилина и наночастиц CdS, излучающее три серии узких линий с шириной на полувысоте ~ 10 нм и изучены его основные характеристики, разработан механизм, объясняющий основные закономерности прохождения тока и испускания света в этом устройстве.
5. Показано, что гетерогенная структура пленок полианилина, содержащих наночастицы CdS, оказывает определяющее влияние на кинетику процессов транспорта заряда.
6. Разработано и изготовлено твердотельное фотоэлектрохромное устройство на основе электрохромных слоев триоксида вольфрама и полианилина с фотопроводниковым слоем CdS в качестве электронного ключа для матричного электрохромного дисплея с двойной (электрической и световой адресацией).
7. Показано, что на кривой зависимости светочувствительности модельного фотоэлектрохромного устройства от проводимости слоя электролита имеется максимум вследствие неравномерного распределения приложенного напряжения между фотопроводниковым и электрохромным слоями.

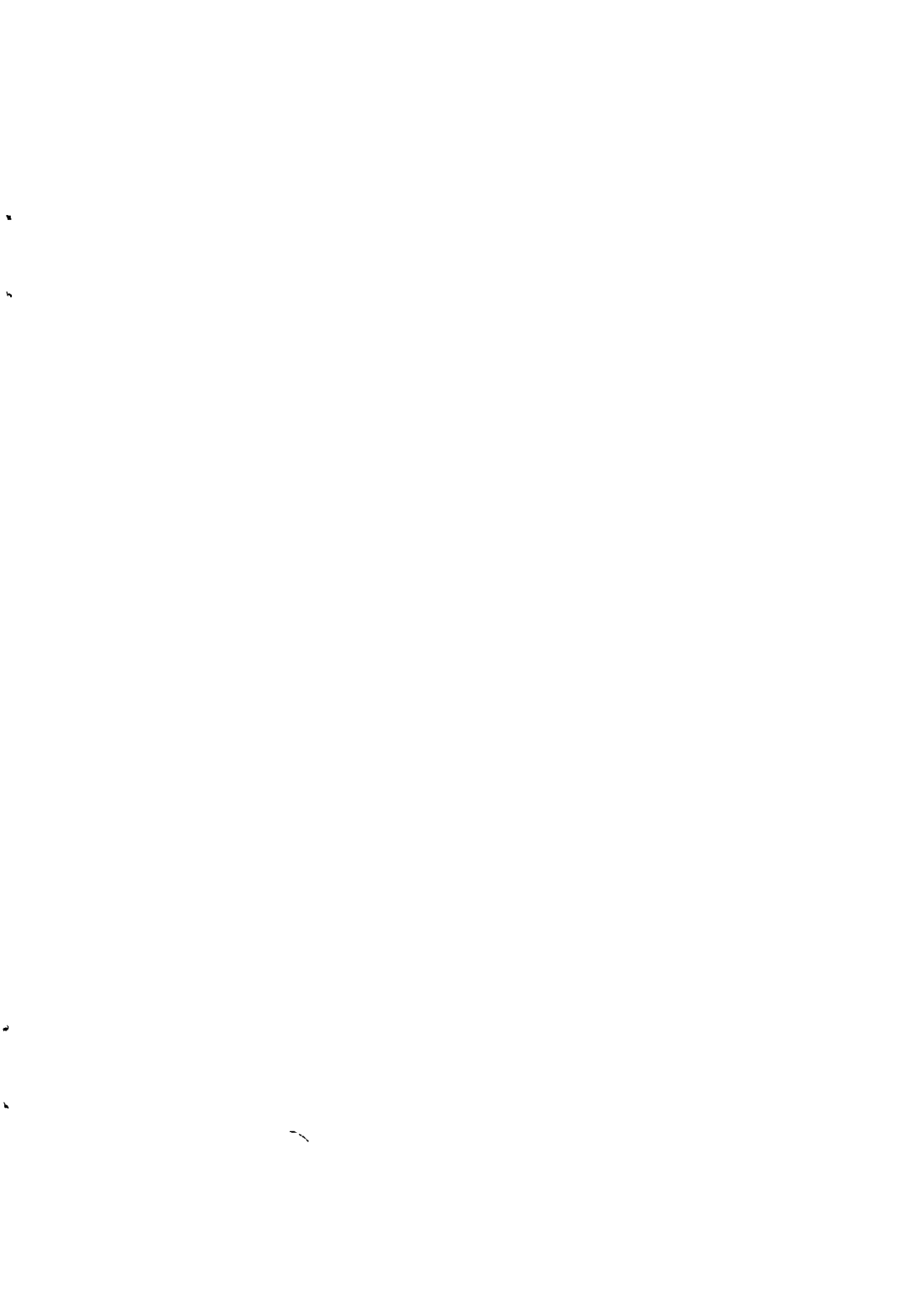
**Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:**

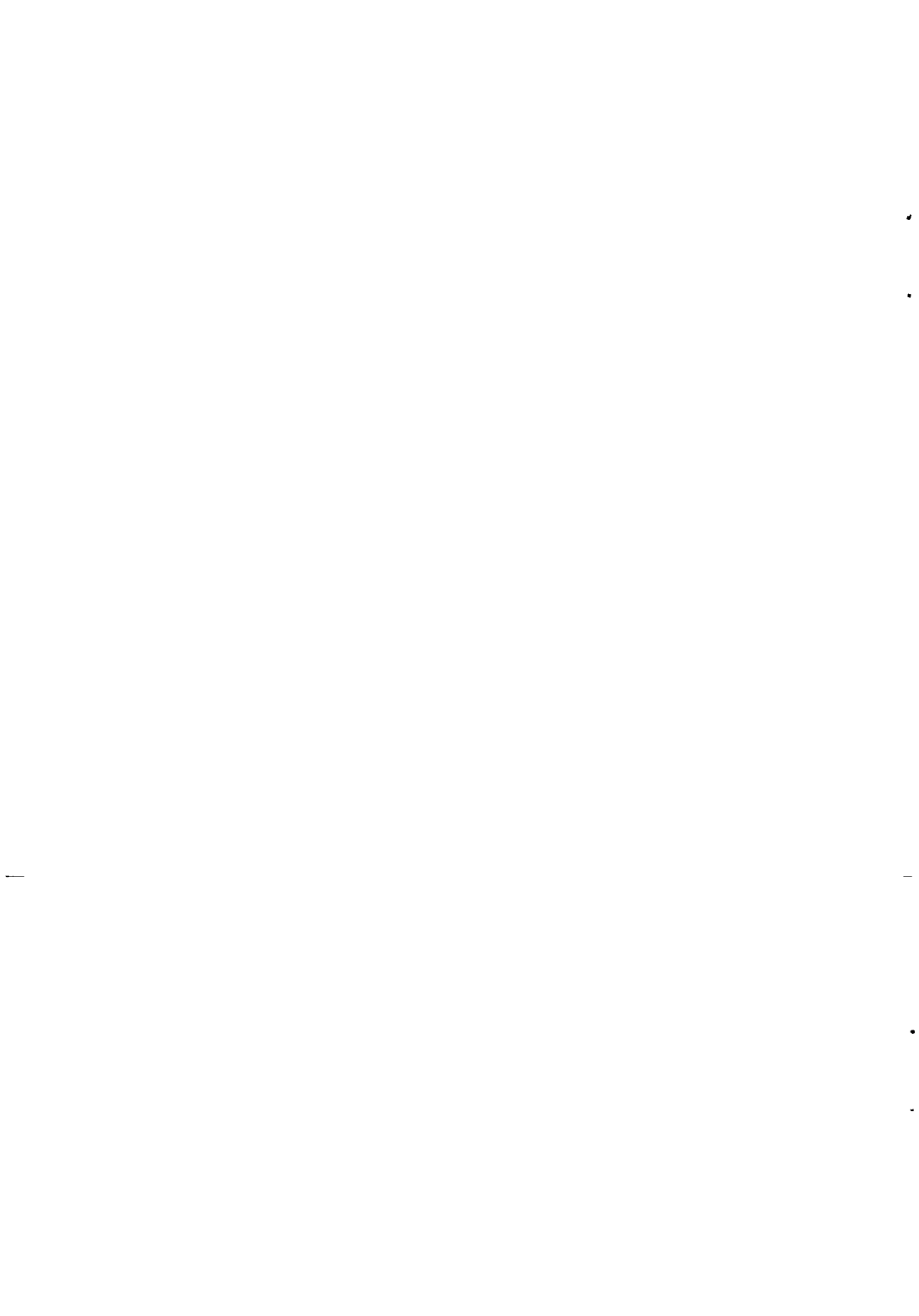
1. V.F. Ivanov, A.A. Nekrasov, K.V. Cheberyako, O.L. Gribkova, A.V. Vannikov, "On the nature of heterogeneity in vacuum deposited polyaniline films", Abstracts of the Fall Meeting of the Materials Research Society, 29 Nov.- 03 Dec.,1999, Boston, USA, Abst. FF6.9, p.576
2. V.F. Ivanov, A.A. Nekrasov, K.V. Cheberyako, O.L. Gribkova, A.V. Vannikov, "On the Nature of Heterogeneity in Vacuum Deposited Polyaniline Films", Proceedings of Materials Research Society, 2000, Vol. 600, pp.221-228.
3. К.В. Чеберяко, В.Ф. Иванов, А.А. Некрасов, А.В. Ванников, "Гетерогенная структура тонких слоев ПАН", II-й Всероссийский Каргинский Симпозиум (с международным участием) "Химия и Физика Полимеров в начале XXI века", 29-31 мая, 2000, Черноголовка, Россия, С4-71.
4. V.F. Ivanov, K.V. Cheberyako, A.A. Nekrasov, A.V. Vannikov, "Formation of the heterogeneous structure on the vacuum deposited polyaniline films" Abstracts of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ISCM'2000), July 15-21, 2000, Gastein, Austria, p. 129, 2000.
5. V.F. Ivanov, K.V. Cheberyako, A.A. Nekrasov, A.V. Vannikov, "Investigation of the Heterogeneous Structure Formation in Vacuum Deposited Polyaniline Films", VII-th International Frumkin Symposium "Basic Electrochemistry for Science and Technology", 23-28 Oct.,2000, Moscow, Russia, p. 2, pp. 326, 2000.
6. V.F. Ivanov, K.V. Cheberyako, A.A. Nekrasov, A.V. Vannikov, "Formation of the heterogeneous structure of the vacuum deposited polianiline films", Synthetic Metals, 2001, vol. 119, No. 1-3, pp.375-376.
7. V.F. Ivanov, K.V. Tcheberiyako, A.A. Nekrasov, A.V. Vannikov, "Multilevel heterogeneity in the electrochromic polyaniline films", Proceedings SPIE, 2001, Vol. 4511, pp.187-194.
8. V.F. Ivanov, K.V. Tcheberiyako, A.A. Nekrasov, A.V. Vannikov, "Heterogeneity in polyaniline films", Abstracts of the 199<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society, March 25-29, 2001, Washington, USA, Abst. 1077. (расширенный абстракт)
9. V.F. Ivanov, K.V. Tcheberiyako, A.A. Nekrasov, A.V. Vannikov, "Sensitometric characteristics of the all-solid photoelectrochromic pixel for light-addressable display" 10-th Symp. "Advanced Display Technology", Proceedings, Minsk, 2001, Sept.18-21, pp. 194-196, 2001.
10. V.F. Ivanov, A.A. Nekrasov, K.V. Tcheberiyako, A.V. Vannikov, A.S. Posed'ko, S.I. Lishik, Yu.V. Trofimov, "Sensitometric Characteristic of All-Solid Photoelectrochromic Pixel for

- Electrochromic Light Addressable Display” Journal of the Society for Information Display, V.11, N.1, pp.11-14, 2003
11. V.F. Ivanov, A.A. Nekrasov, K.V. Tcheberiako, O.L. Gribkova, V.A. Tverskoj, A.V. Vannikov, “Polyaniline Films: Structural Aspects” Abstracts of the International Conference “Spectroelectrochemistry of Conducting Polymers”, Moscow, October 19-23, 2002, pp.33-34.
  12. V.F. Ivanov, K.V. Tcheberiako, O.L. Gribkova, A.A. Nekrasov, V.A. Tverskoj, A.V. Vannikov, “Polyaniline Matrix Synthesis on Poly-(2-Acrylamido-1-Propansulfoacid)”, Abstracts of the International Conference “Spectroelectrochemistry of Conducting Polymers”, Moscow, October 19-23, 2002, pp.85-86.
  13. V.F. Ivanov, A.A. Nekrasov, K.V. Tcheberiako, A.V. Vannikov, A.S. Posed’ko, S.I. Lishik, Yu.V. Trofimov, “All-Solid Photoelectrochromic Element for The Matrix Light Addressable Display”, Abstracts of the International Conference “Spectroelectrochemistry of Conducting Polymers”, Moscow, October 19-23, 2002, pp.115-116.
  14. R. Zh. Brinetskaya, V.F. Ivanov, K.V. Tcheberiako, V.A. Tverskoj, A.V. Vannikov, Yu.A. Fedotov, “Template Synthesis of Polyaniline on Polimeric Aromatic Sulfonic Acids”, Abstracts of the International Conference “Spectroelectrochemistry of Conducting Polymers”, Moscow, October 19-23, 2002, pp.117-118.
  15. M.Yu. Yablokov, V.F. Ivanov, K.V. Tcheberiako, O.L. Gribkova, A.A. Nekrasov, A.V. Vannikov, M.G. Tomilin, “Self-Organisation and Morphology Parametrisation in Polyaniline Films”, Abstracts of the International Conference “Spectroelectrochemistry of Conducting Polymers”, Moscow, October 19-23, 2002, pp.119-120.









Принято к исполнению 17/10/003  
Исполнено 20/10/2003

Заказ № 392  
Тираж 80 экз.

---

ООО «НАКРА ПРИНТ» ИНН 7727185283  
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93  
(095) 318-40-68  
[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)

2003-A

16977

16977