

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ПАРАМАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПЛЕНКАХ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА

М.К. КЕРИМОВ, А.Э. НАБИЕВ, Э.З. АЛИЕВ

*Сектор Радиационных Исследований АН Азербайджана
370143, Баку, пр. Г. Джавида 31^а*

Экспериментально обнаружено уменьшение амплитуды сигнала ЭПР в пленках полидиацетилена под действием света в области $\lambda \leq 460$ нм. Из закономерностей наблюдаемого эффекта и данных фотопроводимости пленок предложен механизм фотоиндуцированной парамагнитной релаксации, основанный на передаче энергии магнитного возбуждения от генерированных светом неравновесных носителей заряда к системе парамагнитных центров полимера.

В последние годы значительное внимание исследователей привлекают полимерные полупроводники на основе полисопряженных связей, образующих систему делокализованных π -электронов вдоль полимерной цепи. Интерес к таким полимерным материалам обусловлен их необычными электронными свойствами, которые определяются особенностями нелинейных когерентных возбуждений в π -электронной системе [1,2]. Дополнительным стимулом для изучения полисопряженных полимерных полупроводников является тесная взаимосвязь между их электрической проводимостью, определяемой свойствами системы носителей тока и парамагнетизмом, обусловленным дефектами в цепи сопряжения [3]. При этом механизмы взаимосвязи и взаимного влияния между системами носителей тока и парамагнитных центров (ПЦ) пока еще во многом не ясны. В зависимости от физико-химических свойств материалов такое взаимодействие может осуществляться посредством спиновзависимого рассеяния носителей тока на ПЦ, перезарядки, рекомбинации или воздействия магнитного поля плазмы носителей тока на спины ПЦ [4-6].

Одним из методов выяснения механизмов взаимодействия носителей тока с ПЦ может служить изучение влияния фотогенерированных носителей на ЭПР-поглощение в исследуемых объектах.

В работе исследовались пленки полидиацетилена (полидифенилдиациллена), являющегося типичным представителем класса одномерных органических полупроводников. Пленки полидиацетилена (ПДА) получали осаждением из раствора полимера в CCl_4 с последующей вакуумной сушкой при давлении 0,5 Па в течение 4-х часов. Толщина пленок составляла 2 мкм. Пленки осаждались на кварцевые подложки с двумя медными электродами, расположенными на расстоянии 0,1 мм друг от друга.

Для регистрации спектров ЭПР образцы помещались в резонатор радиоспектрометра РЭ-1306, где одновременно подвергались облучению неполяризованным светом от ксеноновой лампы ДКСШ-500. Чтобы устранить воздействия ИК-нагрева применялась система из водяного фильтра и специальных светофильтров. Измерения фотопроводимости проводились по стандартной методике на планарных ячейках при напряженностях электрического поля до 10^6 В/м.

Сигнал ЭПР пленок ПДА представляет собой одиночную бесструктурную линию с g -фактором $\approx 2,003$ и ши-

риной $\Delta H = 0,4$ мТл. Концентрация ПЦ составляла $\approx 0,7 \cdot 10^{18}$ см⁻³.

Было обнаружено, что под действием света с длиной волны $\lambda \leq 460$ нм амплитуда сигнала ЭПР уменьшалась. Причем, с ростом интенсивности освещения величина эффекта, определяемого как $(N(0) - N(I)) / N(0)$ ($N(0)$ и $N(I)$ - амплитуды сигнала ЭПР, соответственно, без подсветки и с подсветкой), возрастала, как показано на рисунке. Практически полная обратимость величины сигнала ЭПР, безинерционность и строгое соответствие характеру изменения фототока указывали на не фотохимическую природу эффекта, а определенную его взаимосвязь с генерацией фотоносителей в полимере. Причем, как видно из рисунка уменьшение сигнала ЭПР не сопровождается снижением фототока, что свидетельствует об иной природе взаимодействия ПЦ с фотогенерированными носителями, отличной от механизмов неупругого рассеяния, рекомбинации или перезарядки.

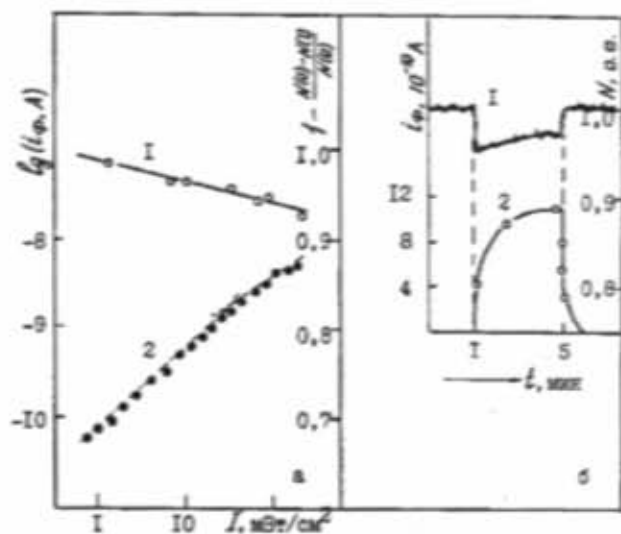


Рис. а) зависимости относительного изменения амплитуды сигнала ЭПР (1) и фототока (2) от интенсивности возбуждающего света в пленках ПДА; б) кинетика фотоиндуцированного изменения парамагнетизма (1) и проводимости (2) пленки ПДА

На наш взгляд, в качестве такого механизма может служить обмен энергией между системами ПЦ и фотоносителей, находящихся друг с другом в тепловом контакте [7]. В момент появления фотоносителей в зоне проводимости их распределение по зеемановским уровням соот-

ветствует бесконечно большой температуре, так как населенности уровней со спинами $+1/2$ и $-1/2$ одинаковы. Если время жизни фотоносителей τ_f намного меньше времени их спиновой релаксации τ_s , то спиновая система носителей не успевает достичь равновесного бальмовского распределения. В результате спиновая температура системы фотоносителей окажется выше, чем температура решетки и температура находящейся в ней спиновой системы ПЦ. Благодаря тепловому контакту между обеими спиновыми системами произойдет возрастание спиновой температуры и системы ПЦ, что должно привести к уменьшению амплитуды ЭПР-поглощения этих центров.

Приведенный механизм можно представить в виде системы уравнений энергетических потоков между спиновыми системами ПЦ и фотоносителей, а также решеткой и кинетическими степенями свободы носителей:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= -nN\dot{W}(\theta - \theta_s) - \frac{\theta - \theta_s}{\tau_1} \\ \frac{d\theta_s}{dt} &= -N\dot{W}(\theta_s - \theta) - \frac{\theta_s - \theta_s}{\tau_s} - \frac{\theta_s}{\tau_f} \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь θ , θ_s , θ_s , θ_s - обратные температуры спиновой системы ПЦ, спиновых и кинетических степеней свободы фотоносителей, а также решетки, соответственно; N и n - концентрации ПЦ и фотоносителей, \dot{W} - вероятность столкновения носителей с ПЦ, которая связана с сечением столкновения σ и со скоростью неравновесных носителей v соотношением $N\dot{W} = \sigma v$.

Решение системы уравнений относительно параметра $\eta = \theta/\theta_s$, описывающего относительное изменение ЭПР-поглощения в стационарном состоянии, имеет вид:

$$\eta = 1 + \frac{nN\dot{W}\left(\frac{\theta_s}{\theta_s}\tau_s^{-1} - P\right)}{\tau_s^{-1}(N\dot{W} + P) + nN\dot{W}} \quad (2)$$

где $P = \tau_s^{-1} + \tau_f^{-1}$.

Для дальнейшего упрощения полученного выражения следует учесть, что по оценкам [8] и из исследования фотопроводимости наших образцов найдено: $\tau_f \approx 10^{-8}$ с, $\sigma \approx 10^{-14}$ см², $v \approx 10^7$ см/с. Так что, для $N\dot{W}$ получим значение $\approx 10^{10}$ с⁻¹. Поскольку данными по времени спиновой релаксации фотоэлектронов мы не располагаем, но, в соответствии с принятым выше условием $\tau_s \gg \tau_f$, приходим к заключению, что $N\dot{W} \gg P$.

Учитывая это условие, а также условие равенства температур решетки и системы кинетических степеней свободы носителей $\theta_s = \theta_s$ из (2) окончательно получим:

$$\eta \approx 1 - \frac{n\tau_f}{N\tau_s} \quad (3)$$

Из полученной формулы следует, что под действием света амплитуда сигнала ЭПР парамагнитных центров будет уменьшаться тем сильнее, чем выше концентрация генерированных светом неравновесных носителей и меньше их время жизни.

Подтверждением справедливости предлагаемого механизма фотоподавления парамагнетизма служит не только качественное описание эффекта, но и хорошее количественное соответствие расчетной величины η экспериментально наблюдаемому значению. Действительно, подставив в (3) найденные экспериментально значения времени спин-решеточной релаксации $\tau_s \approx 2,5 \cdot 10^{-5}$ с, а также $n \approx 10^{13}$ см⁻³, с учетом численных значений τ_f и N , получим, что параметр η может достигать величины $0,92 \pm 0,98$ в зависимости от интенсивности подсветки. Полученная оценка хорошо согласуется с экспериментальной величиной относительного изменения амплитуды сигнала ЭПР (рис).

Показательным для приведенного механизма наблюдаемого эффекта является то, что по величине эффекта с помощью формулы (3) можно находить неизвестные фотоэлектрические параметры такого типа материалов, имея в распоряжении легкоопределяемые на практике такие их характеристики, как концентрация и время спин-решеточной релаксации ПЦ. Однако, как указывалось выше, главным для обоснования предложенного механизма является условие $\tau_s \gg \tau_f$. Невозможность экспериментального определения τ_s делает вышеприведенную схему несколько узковидной. Тем не менее, приближенная оценка τ_s из соотношения [9]:

$$\tau_s^{-1} = \frac{2g^2\beta^2 H_0^2}{15h^2} \tau$$

(β - магнетон Бора, H_0 - резонансное значение магнитного поля, τ - период колебаний решетки) дает $\tau_s \approx 10^{-6} + 10^{-7}$ с, что удовлетворяет сформулированному выше требованию $\tau_s \gg \tau_f$ и является дополнительным аргументом в пользу предлагаемого механизма фотондуцированной парамагнитной релаксации в пленках полидиациллена.

- [1] М. Поуп, Ч. Свенберг. Электронные процессы в органических кристаллах, М.: Мир, 1985, т. 2, с. 464.
- [2] А.М. Ельяшев, Б.И. Колесов, В.И. Фролов. Электронные свойства сопряженных полимеров. В кн. Высокотемпературная сверхпроводимость. Актуальные проблемы, Л.: Изд. ЛГУ, 1989, с. 117.
- [3] Н.А. Бах, А.В. Ванников, А.Д. Гришина. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников, М.: Наука, 1971, с. 136.
- [4] М.Д. Глинчук, В.Г. Грачев, М.Ф. Дейгени и др. Электрические эффекты в радиоскопии, М.: Наука, 1981, с. 244.
- [5] В.А. Гражулис, В.В. Кведер, Ю.А. Осильян. Письма в ЖЭТФ, 1975, т. 21, в. 10, с. 708.
- [6] Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич. УФН, 1988, т. 155, в. 1, с. 3.
- [7] В.С. Вихнин, М.Ф. Дейген, И.М. Зарицкий. В кн. Проблемы магнитного резонанса, М.: Наука,

1978, c.197.

- [8] В.С. Мыльников. Фотопроводимость полимеров, Л.: ХИМНИЯ, 1990, с. 215.

- [9] А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан. Магнитный резонанс и его применение в химии, М: Мир, 1970, с. 259.

M.K. Kərimov, A.Ə. Nəbiyev, E.Z. Əliyev

POLİDİASETİLEN NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNDƏ İŞIQLA ŞÜALANMA NƏTİCƏSİNDƏ PARAMAQNİT RELAKSASIYA

Təcrübi olaraq $\lambda \leq 460$ nm işıq şüaları altında polidiasetilen nazik təbəqələrində EPR signalının amplitudunun kiçilməsi müşahidə olunmuşdur.

Müşahidə olunan effektin və polidiasetilenin fotokeçiriciliyin qanunauyğunluqlarına əsasən işıqla şüalanma nəticəsində generasiya olunmuş qeyri-tarazlıqlı yükdaşıyıcıların maqnit bəyəcənlanma enerjisinin polimerin paramaqnit mərkəzləri sisteminə ötürülməsinə əsaslanan relaksasiya mexanizmi təklif olunmuşdur.

M.K. Kerimov, A.E. Nəbiyev, E.Z. Aliyev

PHOTOINDUCED PARAMAGNETIC RELAXATION IN POLYDIACETYLENE FILMS

The decrease of the ESR signal of polydiacetylene thin films under the light illumination in the range $\lambda \leq 460$ nm has been experimentally revealed.

A model of the observed photoinduced paramagnetic relaxation effect has been proposed based on the magnetic excitation energy exchange between the paramagnetic centers and photogenerated nonequilibrium current carriers in the polymer thin films.

Дата поступления: 17.09.97

Редактор: С.Н. Мехмудова