

## ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДА ДИЭЛЕКТРИК–ПРОВОДНИК В ТОНКИХ ПОЛИАНИЛИНОВЫХ ПЛЕНКАХ

Работа является продолжением проводящихся на кафедре исследований свойств тонких полимерных пленок, в том числе пленок проводящих полимеров. Одним из наиболее перспективных с точки зрения применения в микро- и наноэлектронике полимерных материалов является полианилин (ПАНИ). ПАНИ может находиться как в проводящей (окисленной), так и в диэлектрической (восстановленной) форме, причем проводимость в этих состояниях различается на 8 – 10 порядков величины. Переход между формами ПАНИ является обратимым и может осуществляться с помощью химической реакции протонирования (окисления) в растворах кислот или депротонирования (восстановления) в растворах щелочей.

Целью работы было исследование кинетики изменения электрофизических свойств пленок ПАНИ в процессе протонирования и депротонирования. Объектами исследования являлись пленки ПАНИ толщиной около 200 нм, выращенные на подложке из золота методом прямой электрохимической полимеризации.

Проводились измерения емкости и проводимости пленок ПАНИ на переменном напряжении частотой 100, 1000 и 10000 Гц при комнатной температуре. Процесс протонирования и депротонирования осуществлялся помещением образцов в растворы ортофосфорной кислоты с последовательно понижающимся или повышающимся значением рН, а также в водный раствор аммиака. Перед началом опытов образцы находились в диэлектрическом состоянии. Измерения проводились дважды: сразу после допирования и несколько дней спустя. Кроме того, проводилось измерение характеристик пленок при различной продолжительности протонирования.

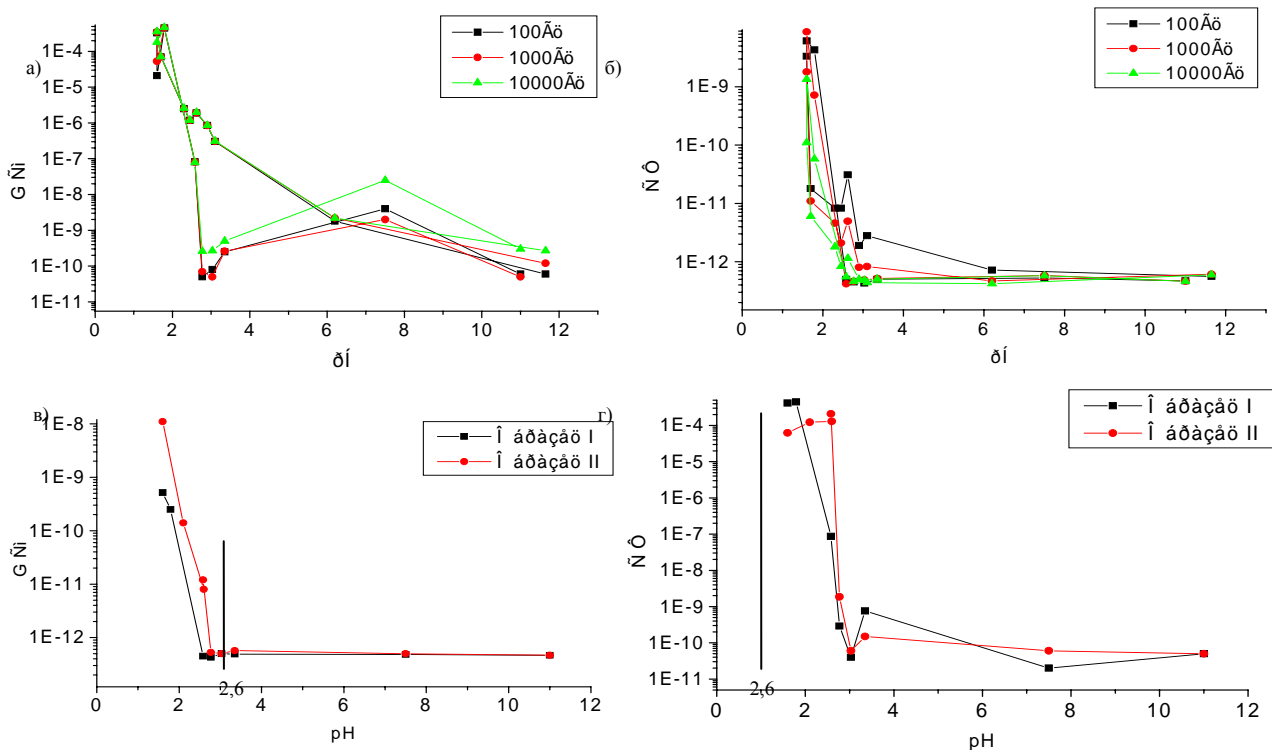


Рис. 1. Зависимости емкости и проводимости образца от рН допирующего раствора.

а) зависимость проводимости образца от рН протонирующего раствора для трех частот; б) зависимость емкости образца от рН протонирующего раствора для трех частот; в) сравнение зависимостей проводимости образцов от рН протонирующего раствора снятых для двух образцов при разном времени допирования (для частоты 1000 Гц, при рН раствора 2,6 образец II протонировался 1 час, образец II – 2 часа); г) сравнение зависимостей емкости проводимости образцов от рН протонирующего раствора снятых для двух образцов при разном времени допирования (для частоты 1000 Гц, при рН раствора 2,6 образец II протонировался 1 час, образец II – 2 часа)

На рис. 1 представлены зависимости емкости и проводимости образца от рН допирующего раствора для трех частот, а также сравнительные зависимости для двух образцов при разном времени допирования (частота 1000 Гц). Видно, что переход из основной (диэлектрической) формы в окисленную (проводящую) и обратно для пленки ПАНИ, происходит скачкообразно в узком интервале рН допирующего раствора 2,5 – 2,8. Интересно, что в результате полного цикла протонирования – депротонирования получаются петлеобразные зависимости электрофизических характеристик от рН раствора. Кроме того, емкость пленки ПАНИ в основной (диэлектрической) форме от частоты не зависит, а в окисленной (проводящей) форме зависимость от частоты ярко выражена. Проводимость пленки полианилина в основной (диэлектрической) форме также зависит от частоты, хотя и в меньшей степени, чем емкость, а в окисленной (проводящей) форме такой зависимости практически нет. Важно, что достигнутые на каждом этапе протонирования значения емкости и проводимости пленки остаются стабильными по крайней мере в течение 4 суток.

Ранее считалось, что при погружении образца ПАНИ в раствор с данным рН достижение значения проводимости, соответствующего этому значению рН, происходит практически мгновенно. Было проведено сравнение значений емкости и проводимости образцов ПАНИ, находившихся в протонирующих растворах различное время при каждом значении рН. Оказалось, что в области перехода из диэлектрического состояния ПАНИ в проводящее в области рН = 2,5 – 2,8 проводимость и емкость пленок сильно зависят от

времени протонирования (Рис.1в, г). Так, при протонировании образца при  $pH=2,6$  в течение двух часов его характеристики отличались от характеристик образца, протонированного в течение 1 часа, на 1 порядок по проводимости и на 3 порядка по емкости. Дальнейшее увеличение времени протонирования не приводит к изменению свойств пленок, то есть максимальные значения емкости и проводимости достигаются за время протонирования, не превышающее 2 часа. В интервале  $pH$  протонирующих растворов от 11 до 3 время протонирования не оказывает влияния на характеристики пленок ПАНИ, которые не более чем за 1 час достигают своих равновесных значений. Кинетика протонирования пленок ПАНИ в области  $pH$  протонирующих растворов меньше 2,5 требует дополнительного исследования.