

Электрические и фотоэлектрические свойства тонких плёнок полимера — производного полифенилхинолина

Ш.Р. Сайтов^{1,*}, Д.В. Амасев^{2,†}, А.Р. Тамеев^{3,‡}, В.В. Малов^{3,§}, А.Г. Казанский^{1,¶}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра полупроводников
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 2

²Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН
Россия, 119991, Москва, Вавилова, д. 38

³Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН
Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

(Статья поступила 15.05.2018; Подписана в печать 03.07.2018)

В работе исследованы электрические и фотоэлектрические свойства тонких пленок полимера полифенилхинолина, содержащего в основной цепи фениламин и 2,1,3-бензотиадиазол. Анализ полученных температурных зависимостей темновой проводимости и фотопроводимости указывает на прыжковый механизм проводимости по локализованным состояниям, отстоящим на энергетическом расстоянии 0.65–0.8 эВ от уровня Ферми, расположенного внутри запрещенной зоны исследованного материала. При этом энергия активации прыжковой подвижности составляет 0.2 эВ. Из анализа спектральных зависимостей фотопроводимости и коэффициента поглощения получена оценка величины оптической ширины запрещенной зоны исследованного материала, равная 1.8–1.9 эВ, и установлен экспоненциальный характер распределения плотности локализованных состояний внутри запрещенной зоны вблизи краев зон. Проведенный анализ люксаметрических зависимостей фотопроводимости указывают на бимолекулярную рекомбинацию неравновесных носителей заряда в исследованном материале при комнатной температуре.

PACS: 73.61.Ph; 72.80.Le; 73.50.Pz УДК: 621.315.592

Ключевые слова: органические полупроводники, проводящие полимеры, проводимость, фотопроводимость.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из задач прикладной фотовольтаики и фотоэлектроники является создание материалов, на основе которых можно производить эффективные и дешевые светоизлучающие или светопреобразующие устройства. Такими устройствами могут быть светодиоды, фотодетекторы или фотовольтаические элементы для солнечных панелей. В последние годы внимание исследователей привлекают к себе органические полупроводники и, в частности, полимеры. Это связано с возможностью целенаправленного изменения их физических свойств и технологической простотой их изготовления.

Одним из перспективных классов таких полимеров являются полифенилхинолины (ПФХ), у которых, согласно [1], край спектральной зависимости поглощения и, соответственно, оптическая ширина запрещенной зоны лежат вблизи 2.8 эВ. В работе [2] было показано, что добавление в ПФХ молекул 2,1,3-бензотиадиазола (БТДЗ) приводит к формированию композита ПФХ+БТДЗ (молекула БТДЗ встроена в полимерную матрицу ПФХ) с оптимальными для фотовольтаики фотоэлектрическими параметрами. В свою

очередь, материалы, которые состоят из молекул, содержащих фрагмент БТДЗ, известны как органические полупроводники, имеющие относительно малую ширину запрещенной зоны, равную приблизительно 1.8 эВ [3, 4]. Исследованный в 2 композит обладает большой фотопроводимостью и шириной запрещенной зоны, лежащей в видимой области спектра (1.8 эВ).

Фотоэлектрические параметры полупроводниковых материалов определяются процессами генерации неравновесных носителей заряда, механизмами их переноса и процессами их рекомбинации. Для получения информации об указанных процессах в тонких пленках полимера ПФХ, в основную цепь которого встроена молекула БТДЗ, в нашей работе были проведены исследования электрических и фотоэлектрических свойств данного материала и изучено влияние на них окружающей среды (вакуума или атмосферы воздуха).

1. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Структурная формула исследованного полимера представлена на рис. 1. В исследованном ПФХ в качестве мостиковой группы (X), соединяющей хинолиновые циклы, выступает фениламинная группа (ФА), а в качестве ароматического радикала (AR) — молекула 2,1,3-бензотиадиазола (БТДЗ). Далее данный полимер обозначается аббревиатурой ПФХ[ФА+БТДЗ].

Тонкую пленку исследуемого материала (толщиной

*E-mail: saitsham@yandex.ru

†E-mail: amoslegkie@gmail.com

‡E-mail: a.tameev@gmail.com

§E-mail: vladimir.vl.malov@gmail.com

¶E-mail: kazanski@phys.msu.ru

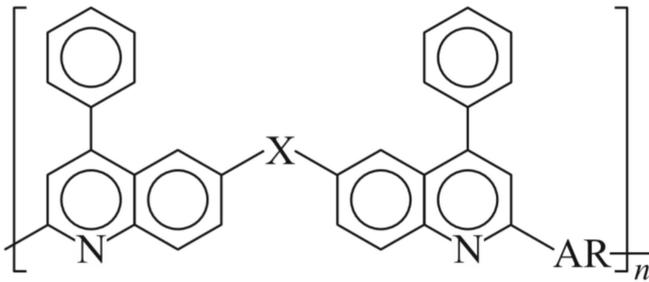


Рис. 1: Структурная формула полимера полифенилхинолина с фениламинной мостиковой группой (X) и молекулой 2,1,3-бензотиадиазола в качестве ароматического радикала (AR)

порядка ~ 1 мкм) формировали путем центрифугирования стеклянной подложки с нанесенным на нее раствором ПФХ[ФА+БТДЗ] в трифторуксусной кислоте при комнатной температуре и нормальном давлении. Затем пленку сушили при температуре 70°C в атмосфере аргона. Для проведения электрических измерений с помощью термонапыления в вакуумной камере на поверхность полимерной пленки были нанесены алюминиевые контакты в планарной конфигурации. Все измерения проводились в области линейности вольт-амперной зависимости, полученной для исследованной структуры.

Измерения температурных зависимостей темновой проводимости σ и фотопроводимости $\Delta\sigma = \sigma_{lux} - \sigma$, где σ_{lux} — проводимость при освещении, проводились в вакууме (остаточное давление $\sim 10^{-3}$ Па). При получении температурной зависимости фотопроводимости образцы освещались светом с энергией кванта $h\nu = 1.8$ эВ. Измерения спектральных зависимостей фотопроводимости и коэффициента поглощения проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении. Для измерения спектральных зависимостей коэффициента поглощения ($\alpha_{спм}$) использовался метод постоянного фототока [5]. Измерения люксамперных зависимостей проводились при освещении образца светом с энергией кванта $h\nu = 2$ эВ.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования температурных зависимостей темновой проводимости представлены на рис. 2 в полулогарифмическом масштабе. Как видно из рис. 2,а, полученные экспериментальные данные хорошо аппроксимируются активационной зависимостью с энергией активации E_a , лежащей в области 0.85–1.0 эВ:

$$\sigma(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right).$$

Данная зависимость может наблюдаться в том слу-

чае, если проводимость носителей заряда осуществляется по локализованным или делокализованным энергетическим состояниям, расположенным от уровня Ферми на расстоянии, равном приблизительно 0.9 эВ. В большинстве работ [6, 7], посвященных изучению переноса носителей заряда в полимерах, предполагается, что основным механизмом является прыжковый перенос по локализованным состояниям. Известно [7], что энергия активации подвижности носителей заряда в случае их прыжкового переноса должна быть существенно меньше измеренного значения E_a . Поэтому полученная нами энергия активации температурной зависимости проводимости должна определяться, в основном, энергетическим расстоянием от уровня Ферми до уровня протекания носителей заряда.

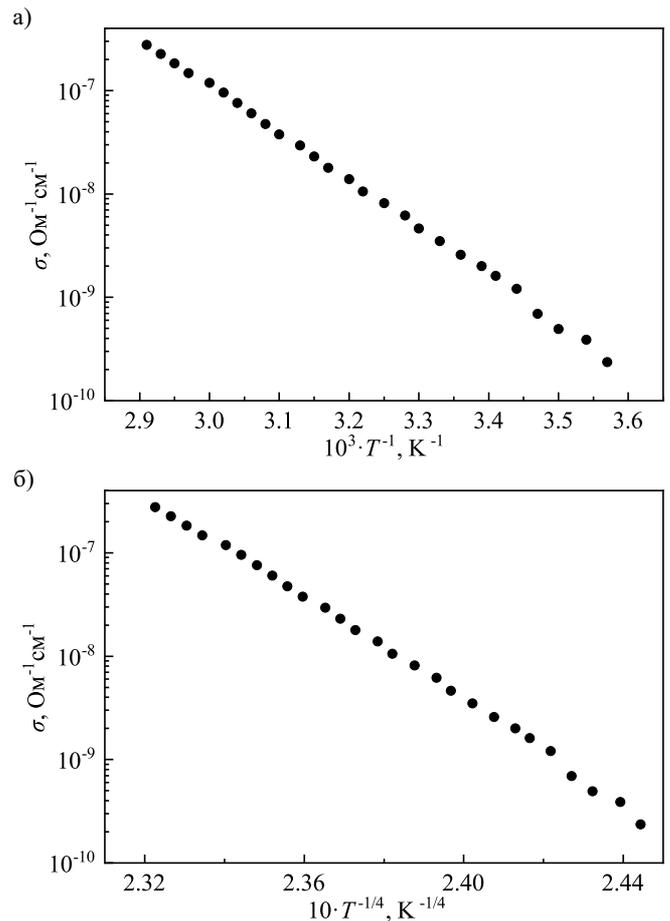


Рис. 2: Графики температурной зависимости темновой проводимости в координатах для аппроксимации а — активационной зависимостью, б — законом Мотта

В ряде работ [8, 9] предполагается, что в аморфных полимерах основным механизмом проводимости является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка вблизи уровня Ферми, которая описывается законом Мотта [10]:

$$\sigma(T) = A \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma\right],$$

где $\gamma = (1 + d)^{-1}$. Значения $d = 1, 2, 3$ определяются размерностью пространства, в котором происходит рассматриваемый процесс. В нашем случае $d = 3$. Температурная зависимость темновой проводимости в «координатах Мотта» представлена на рис. 2,б. Как видно из рисунка, полученные экспериментальные данные для температурной зависимости темновой проводимости также удовлетворительно описываются законом Мотта. По нашему мнению, представляется маловероятным то, что проводимость исследованного полимера в области температур выше комнатной осуществляется по состояниям, расположенным вблизи уровня Ферми. Поэтому мы использовали методику, предложенную в работе [11], для определения степени соответствия измеренной зависимости $\sigma(T)$ закону Мотта. Проведенный анализ дал отрицательный результат. Таким образом, по нашему мнению, температурная зависимость темновой проводимости описывается представленной на рис. 2,а активационной зависимостью с энергией активации $E_a \approx 0.9$ эВ.

На рис. 3 представлена температурная зависимость фотопроводимости, полученная при освещении образца светом с энергией квантов $h\nu = 1.8$ эВ. Как видно из рисунка, $\Delta\sigma(T)$ хорошо аппроксимируется активационной зависимостью с энергией активации 0.2 эВ. Известно, что температурная зависимость фотопроводимости определяется как температурной зависимостью времени жизни неравновесных носителей заряда τ , так и температурной зависимостью их подвижности μ .

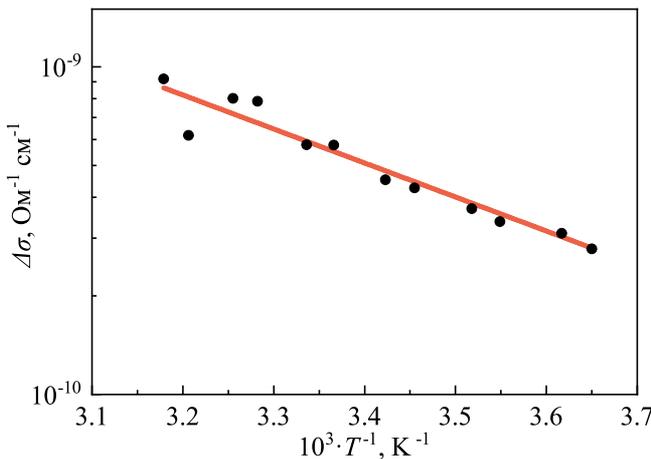


Рис. 3: Температурная зависимость фотопроводимости $\Delta\sigma$. Измерения выполнены при энергии квантов падающего света $h\nu = 1.8$ эВ

Если предположить, что время жизни неравновесных носителей слабо зависит от температуры, например, по степенному или логарифмическому закону, то зависимость $\Delta\sigma(T)$ определяется зависимостью $\mu(T)$. Т.е.

$$\Delta\sigma(T) \sim \mu(T) \sim \exp\left(-\frac{E_{a\mu}}{k_B T}\right).$$

Следовательно, энергия активации подвижности $E_{a\mu} \approx$

0.2 эВ. Активационная зависимость подвижности от температуры в исследуемом материале может указывать на прыжковый механизм проводимости по локализованным состояниям. Заметим, что полученная величина характерна для энергии активации подвижности носителей заряда в полимерных материалах [7].

Можно предположить, что энергия активации температурной зависимости проводимости E_a определяется суммой значений энергии активации подвижности носителей заряда и энергетического расстояния между уровнем Ферми и уровнем энергии, соответствующей состояниям, по которым осуществляется проводимость (уровнем протекания). Таким образом, по нашему мнению, для исследованного полимера наиболее вероятным механизмом проводимости в области комнатных температур является перенос носителей заряда по локализованным состояниям, которые расположены на энергетическом расстоянии, равном $E_a - E_{a\mu} \approx 0.7$ эВ, от уровня Ферми.

На рис. 4 показаны спектральная зависимость фотопроводимости $\Delta\sigma(h\nu)$, нормированной на число падающих квантов N , (рис. 4,а) и спектральная зависимость коэффициента поглощения $\alpha_{срм}(h\nu)$, нормированного на его значение при энергии кванта 1.8 эВ (рис. 4,б). Известно, что в настоящее время отсутствует единая методика определения оптической ширины запрещенной зоны E_g органических полупроводников из спектральных зависимостей их поглощения. В частности, можно оценить оптическую ширину запрещенной зоны по краю фотопроводимости и краю поглощения (области изгиба их спектральных зависимостей). Как видно из рис. 4, с уменьшением энергии кванта наблюдаются резкое уменьшение поглощения и фотопроводимости в области энергий квантов $h\nu = 1.8-1.9$ эВ. Следовательно, можно предположить, что оптическая ширина запрещенной зоны E_g исследованного полимера ПФХ[ФА+БТДЗ] находится в области 1.8–1.9 эВ. Также, как видно из рис. 4, в области энергий квантов, меньших E_g с ростом энергии квантов поглощение и фотопроводимость увеличиваются по законам, близким к экспоненциальной зависимости:

$$\frac{\Delta\sigma(h\nu)}{N} \sim \exp\left(\frac{h\nu}{E_{U\sigma}}\right), \quad \alpha_{срм}(h\nu) \sim \exp\left(\frac{h\nu}{E_{U\alpha}}\right),$$

с близкими значениями характеристических энергий $E_{U\sigma} \approx E_{U\alpha} \approx 62$ мэВ. Заметим, что в случае фотопроводимости вклад в её спектральную зависимость может давать также и спектральная зависимость времени жизни неравновесных носителей заряда. Полученная нами близость значений $E_{U\sigma}$ и $E_{U\alpha}$ указывает на то, что время жизни неравновесных носителей заряда исследованного полимера в области $h\nu < E_g$ не зависит от энергии квантов падающего света и, соответственно, в этой области энергий квантов спектральная зависимость фотопроводимости определяется только спектральной зависимостью поглощения. Отметим также, что экспоненциальный характер измеренных зависимостей в области $h\nu < E_g$ указывает на экспоненциаль-

ный характер функции распределения плотности электронных состояний внутри запрещенной зоны вблизи краев зон.

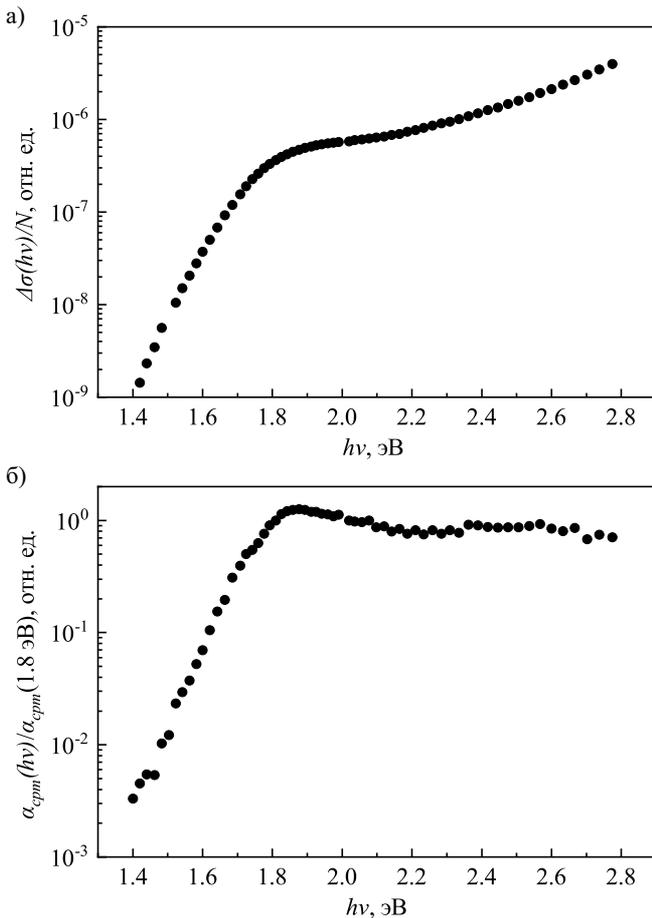


Рис. 4: Спектральные зависимости *a* — фотопроводимости $\Delta\sigma$, нормированной на число падающих фотонов *N*, *б* — коэффициента поглощения α_{cpm} , нормированного на его значение при $h\nu = 1.8$ эВ

Заметим, что сопоставление полученной из спектральных измерений значения ширины запрещенной зоны (1.8–1.9 эВ) и определенного из температурных зависимостей σ и $\Delta\sigma$ энергетического положения уровня Ферми относительно уровня протекания (≈ 0.7 эВ) указывает на то, что уровень Ферми исследованного материала расположен не в центре запрещенной зоны, а смещен ближе к одной из его зон. Можно предположить, что исследованный полимер является полупроводником р-типа, поскольку при взаимодействии с кислородом происходит его окисление и, следовательно, увеличение концентрации дырок в объеме материала.

Для получения информации о механизмах рекомбинации в исследуемом полимере нами были проведены измерения люксамперных зависимостей, то есть зависимостей фототока (ΔJ_{ph}) от интенсивности (*I*) падающего света. Результаты измерений, проведенных на воздухе и вакууме, представлены на рисунке 5. Как

видно из рисунка, величина фототока и, соответственно, фотопроводимости в атмосфере воздуха больше, чем их величины в вакууме. Согласно работе [12], это связано с фотоиндуцированным легированием (или окислением) кислородом исследуемого полимера. Измеренные люксамперные зависимости как в вакууме, так и на воздухе аппроксимируются степенной зависимостью:

$$\Delta J_{ph} \sim I^\gamma.$$

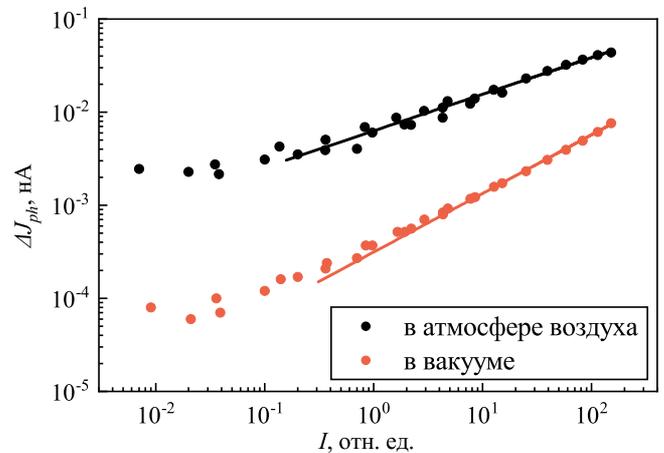


Рис. 5: Люксамперные зависимости, полученные в атмосфере воздуха и в вакууме. Измерения проводились при энергии квантов падающего на образец света $h\nu = 2$ эВ

Причем на воздухе значения $\gamma \approx 0.4$, а в вакууме $\gamma \approx 0.6$. Известно, что значения γ , близкие к 0.5, указывают на преобладание бимолекулярной рекомбинации неравновесных носителей заряда, в то время как значения γ , близкие к 1, свидетельствуют о преобладании их мономолекулярной рекомбинации. Таким образом, полученные результаты указывают на то, что в исследованном полимере ПФХ[ФА+БТДЗ] в области комнатных температур преобладает бимолекулярная рекомбинация неравновесных носителей заряда. Уменьшение величины фотопроводимости и рост значения γ в вакууме по сравнению с данными параметрами, полученными в воздухе, указывает на увеличение концентрации центров мономолекулярной рекомбинации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных температурных зависимостей темновой проводимости и фотопроводимости указывает на прыжковый механизм проводимости по локализованным состояниям, отстоящим на энергетическом расстоянии 0.65–0.8 эВ от уровня Ферми, расположенного в середине запрещенной зоны исследованного материала. При этом энергия активации прыжковой подвижности составляет $E_{am} \approx 0.2$ эВ. Из ана-

лиза спектральной зависимости коэффициента поглощения получена ширина запрещенной зоны полимера ПФХ[ФА+БТДЗ] $E_g \approx 1.8-1.9$ эВ и установлено, что плотность электронных состояний внутри запрещенной зоны вблизи краев зон в исследованном материале имеет экспоненциальный характер. Результаты измерений люксамперных зависимостей указывают на то,

что основным механизмом рекомбинации неравновесных носителей заряда в ПФХ[ФА+БТДЗ] при комнатной температуре, по-видимому, является бимолекулярная рекомбинация.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 16-29-06423).

- [1] Светличный В. М., Александрова Е. Л., Мяжкова Л. А., Матюшина Н. В., Некрасова Т. Н., Смыслов Р. Ю., Тамеев А. Р., Степаненко С. Н., Ванников А. В., Кудрявцев В. В. ФТП. 2011. **45**, № 10. С. 1392.
- [2] Александрова Е. Л., Светличный В. М., Матюшина Н. В., Мяжкова Л. А., Кудрявцев В. В., Тамеев А. Р. ФТП. 2014. **48**, № 11. С. 1517.
- [3] Inganäs O., Svensson M., Zhang F., Gadisa A., Persson N. K., Wang X., Andersson M. R. Appl. Phys. A. 2004. **79**, N 1. P. 31.
- [4] Park S. H., Roy A., Beaupré S., Cho S., Coates N., Moon J. S., Moses D., Leclerc M., Lee K., Heeger A. J. Nature Photonics. 2009. **3**, N 5. P. 297.
- [5] Vaněček M., Kouka J., Stuchlik J., Kožisek Z., Štika O., Triska A. Sol. Energy Mater. 1983. **8**, N 4. P. 411.
- [6] Köhler A., Bässler H. Electronic processes in organic semiconductors. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2015.
- [7] Vissenberg M. C. J. M., Matters M. Phys. Rev. B. 1998. **57**, N 20. P. 12964.
- [8] Kattimani J., Sankarappa T., Praveenkumar K., Ashwajeet J. S., Ramanna R., Chandraprabha G. B., Sujatha T. IJARPS. 2014. **1**, N 7. P. 17.
- [9] Le T.-H., Kim Y., Yoon H. MDPI Polymers. 2017. **9**, N 4. P. 150.
- [10] Mott N. F. Conduction in Non-Crystalline Materials. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [11] Забродский А. Г., Зиновьева К. Н. ЖЭТФ. 1984. **86**, № 2. С. 727.
- [12] Liao H.-H., Yang C.-M., Liu C.-C., Horng S.-F., Meng H.-F., Shy J.-T. Journal of Applied Physics. 2008. **103**, N 10. P. 104506.

Electrical and photoelectric properties of thin polymer films — polyphenylquinoline derivative

S. R. Saitov^{1,a}, D. V. Amasev^{2,b}, A. R. Tameev^{3,c}, V. V. Malov^{3,d}, A. G. Kazanskii^{1,e}

¹Department of Semiconductors, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

²A. M. Prokhorov Institute of General Physics, RAS. Moscow 119991, Russia

³A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS. Moscow 119071, Russia

E-mail: ^asaitsham@yandex.ru, ^bamoslegkie@gmail.com, ^ca.tameev@gmail.com, ^dvladimir.vl.malov@gmail.com, ^ekazanski@phys.msu.ru

In this paper, the electrical and photoelectric properties of thin films of polyphenylquinoline containing the phenylamine bridging group and 2,1,3-benzothiadiazole moiety are studied. An analysis of the conductivity and photoconductivity temperature dependences indicates hopping mechanism of conductivity over localized states, which are separated from Fermi level by an energy 0.65–0.8 eV. The activation energy of the charge carriers mobility is 0.2 eV. From the analysis of the photoconductivity and the absorption coefficient spectral dependences, estimate of the optical width of the investigated material band gap was obtained equal to 1.8–1.9 eV, and an exponential behavior of the density distribution function of states within the band gap near the zones edges was determined. The analysis of the photoconductivity lux-ampere dependences indicates a bimolecular recombination of nonequilibrium charge carriers in the investigated material at room temperature.

PACS: 73.61.Ph; 72.80.Le; 73.50.Pz

Keywords: organic semiconductors, conductive polymers, conductivity, photoconductivity.

Received 15 May 2018.

Сведения об авторах

1. Сaitов Шамиль Рашитович — студент; e-mail: saitsham@yandex.ru.
2. Amasev Дмитрий Валерьевич — аспирант; e-mail: amoslegkie@gmail.com.
3. Тамеев Алексей Раисович — доктор физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник; тел.: (495) 955-40-32, e-mail: a.tameev@gmail.com.
4. Малов Владимир Владимирович — аспирант; тел.: (495) 955-40-32, e-mail: vladimir.vl.malov@gmail.com.
5. Казанский Андрей Георгиевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-41-18, e-mail: kazanski@phys.msu.ru.