

14,15

Полевые транзисторные структуры на основе поли(3-гексилтиофена), производных фуллеренов [60]PCBM, [70]PCBM и наночастиц никеля

© А.Н. Алешин, И.П. Щербаков, И.Н. Трапезникова, В.Н. Петров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 29 февраля 2016 г.)

Получены органические полевые транзисторные (ОПТ) структуры с активными слоями на основе композитных пленок полупроводникового полимера — поли(3-гексилтиофена) — РЗНТ, производных фуллеренов [60]PCBM и [70]PCBM, а также наночастиц никеля (Ni) и исследованы их оптические, электрические и фотоэлектрические свойства. Показано, что введение наночастиц Ni в пленки РЗНТ:[60]PCBM и РЗНТ:[70]PCBM приводит к росту поглощения и гашению фотолюминесценции композита в спектральном диапазоне 400–600 nm вследствие плазмонного эффекта. В ОПТ-структурах на основе РЗНТ:[60]PCBM:Ni и РЗНТ:[70]PCBM:Ni при концентрациях РЗНТ:[60]PCBM и РЗНТ:[70]PCBM ~ 1:1 и Ni ~ 3–5 wt.% наблюдаются вольт-амперные характеристики (ВАХ), характерные для амбиполярных ОПТ с преобладающей дырочной проводимостью. Рассчитанные из ВАХ значения подвижности носителей заряда — дырок — при $V_G = -10$ V составили ~ 0.46 cm²/Vs для РЗНТ:[60]PCBM:Ni и ~ 4.7 cm²/Vs для РЗНТ:[70]PCBM:Ni, что свидетельствует о возрастании подвижности при переходе в составе композитов от [60]PCBM к [70]PCBM. Исследован эффект воздействия света на ВАХ ОПТ на основе композитных пленок РЗНТ:[60]PCBM:Ni и РЗНТ:[70]PCBM:Ni.

Введение

В последние годы органические полевые транзисторы, (ОПТ, organic field-effect transistors, OFETs), органические светоизлучающие диоды (ОСИД, organic light-emitting diodes, OLEDs), полимерные солнечные элементы (СЭ, polymer solar cells, SC) привлекают все большее внимание в качестве компонентов современной гибкой органической электроники в связи с их технологичностью и низкой себестоимостью массового производства [1]. Недавно были продемонстрированы органические приборы, совмещающие в себе несколько функций, такие как органические светоизлучающие полевые транзисторы и светоизлучающие солнечные элементы, являющиеся комбинациями ОПТ с ОСИД и СЭ соответственно [2–5]. К многофункциональным приборам могут быть отнесены и амбиполярные ОПТ, так как они могут работать как в *p*-, так и в *n*-режимах [6]. Для достижения амбиполярного эффекта в ОПТ в качестве активных слоев используются смеси материалов с электронной и дырочной проводимостью. Ярким примером такого композитного материала является смесь полупроводникового сопряженного полимера — поли(3-гексилтиофена) — РЗНТ и производных фуллеренов [60]PCBM, [70]PCBM в виде объемного гетероперехода, широко применяемого в качестве активных слоев полимерных СЭ [1,7,8]. Сопряженный полимер, РЗНТ, структура молекулы которого показана на рис. 1, а, является одним из наиболее хорошо исследованных полимеров, применяемых в качестве активных слоев ОПТ и СЭ, так как для него характерны высокие значения дырочной подвижности [1,8]. Важно отметить,

что молекулы РЗНТ при их осаждении на подложки обладают также способностью к самоупорядочиванию на наноуровне [1]. Производные фуллеренов [60]PCBM, [70]PCBM, структура молекул которых показана на рис. 1, *b, c*, являются материалами *n*-типа, растворимыми в органических растворителях и обладающими высокой подвижностью электронов [1]. Возбуждение носителей заряда видимым светом приводит к образованию в активном слое СЭ на основе тонких пленок РЗНТ:[60]PCBM и РЗНТ:[70]PCBM экситонов в РЗНТ, процесс диссоциации которых приводит к захвату электронов на молекулы [60]PCBM или [70]PCBM, а дырок — на молекулы РЗНТ [1,8,9]. Подвижность носителей заряда в композитных пленках РЗНТ:[60]PCBM определялась методами измерения эффекта поля [10,11], а также из ВАХ ОПТ на основе РЗНТ:[60]PCBM [12], для которых характерен амбиполярный транспорт, вследствие наличия носителей *p*- и *n*-типа в РЗНТ и [60]PCBM соответственно. В то же время характер подвижности носителей заряда в ОПТ на основе пленок РЗНТ:[70]PCBM исследован менее подробно. В последнее время большое развитие получили исследования плазмонных эффектов в композитных пленках, применяемых в качестве активных слоев СЭ. Было показано, что введение наночастиц золота (Au) в пленки РЗНТ:[60]PCBM и в СЭ на их основе приводит к росту поглощения таких композитных пленок, что увеличивает эффективность СЭ за счет плазмонного эффекта [см., например, 13,14]. С другой стороны, было показано, что введение в матрицу полупроводниковых полимеров (PVK) наночастиц Au [15] или никеля (Ni) [16] приводит к значительному росту подвижности носителей заряда в ОПТ-структурах на

основе таких композитов [17]. Применение в качестве активных слоев ОПТ композитов на основе узкозонного полупроводникового полимера РЗНТ, производных фуллеренов [60]PCBM и [70]PCBM, а также наночастиц металла (Ni), должно, по нашему мнению, также приводить к росту поглощения и подвижности носителей заряда в таких структурах. В таких композитных пленках могут наблюдаться эффекты, связанные с плазмонным резонансом металлических наночастиц Ni в полимерной матрице, которые должны усиливать поглощение [13,14,18]. Однако оптические, электрические и фотоэлектрические свойства ОПТ-структур на основе композитных пленок РЗНТ:[60]PCBM:Ni и РЗНТ:[70]PCBM:Ni до настоящего времени не были подробно исследованы.

Целью работы являлось получение ОПТ-структур с активными слоями на основе композитных пленок полупроводникового полимера РЗНТ, производных фуллеренов [60]PCBM и [70]PCBM, а также наночастиц Ni и исследование их оптических, электрических и фотоэлектрических свойств. Показано, что введение наночастиц Ni в пленки РЗНТ:[60]PCBM и РЗНТ:[70]PCBM приводит к росту поглощения и гашению фотolumинесценции в спектральном диапазоне 400–600 nm вследствие плазмонного эффекта. В ОПТ на основе РЗНТ:[60]PCBM и РЗНТ:[70]PCBM при концентрациях РЗНТ:[60]PCBM, РЗНТ:[70]PCBM ~ 1:1 и Ni ~ 3–5 wt.% наблюдаются вольт-амперные характеристики, типичные для амбиполярных ОПТ с преобладающей дырочной проводимостью. Значения подвижности носителей заряда (дырок) при $V_G = -10$ V составили ~ 0.46 cm²/Vs для РЗНТ:[60]PCBM:Ni и ~ 4.7 cm²/Vs для РЗНТ:[70]PCBM:Ni, что свидетельствует о возрастании подвижности при переходе в составе композитов от [60]PCBM к [70]PCBM. Исследован эффект воздействия света на ВАХ ОПТ на основе композитных пленок РЗНТ:[60]PCBM:Ni и РЗНТ:[70]PCBM:Ni.

Объекты и методы исследования

Исследовались оптические, электрические и фотоэлектрические свойства композитных пленок и ОПТ-структур на основе полупроводникового полимера поли(3-гексилтиофена)-poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) regioregular, rr-P3HT, (C₁₀H₁₄S)_n, средняя молекулярная масса, $M_w \sim 8.7 \cdot 10^4$, ширина запрещенной зоны, $E_g \sim 2.0$ eV, а также производных фуллеренов: [6,6]-Phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester, [60]PCBM, (C₇₂H₁₄O₂), $M_w \sim 9.1 \cdot 10^2$, $E_g \sim 2.4$ eV, и [6,6]-Phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester, [70]PCBM, (C₈₂H₁₄O₂), смесь изомеров, $M_w \sim 1.03 \cdot 10^3$, $E_g \sim 2.1$ eV, и наночастиц никеля (Ni), диаметром ~ 50–70 nm, с удельным сопротивлением — 6.97 μΩ·cm (при ~ 20°C). Структуры молекул РЗНТ, [60]PCBM и [70]PCBM приведены на рис. 1, a–c. Полимер РЗНТ, производные фуллеренов [60]PCBM и [70]PCBM, а также наночастицы Ni, используемые в настоящем исследовании,

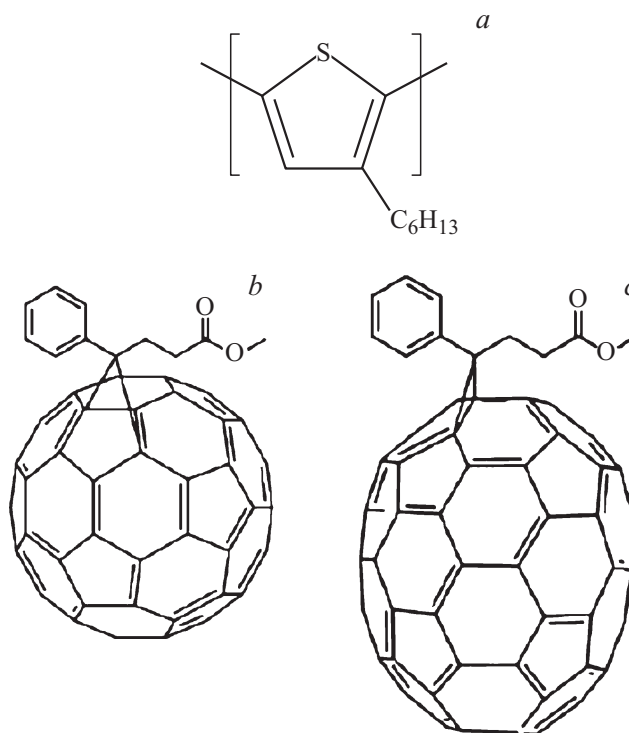


Рис. 1. Структуры молекул РЗНТ (a), [60]PCBM (b) и [70]PCBM (c).

были приобретены в Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной обработки. В процессе изготовления активных слоев ОПТ-структур полимер РЗНТ, а также [60]PCBM и [70]PCBM растворяли в хлороформе, в котором также приготавливался коллоидный раствор наночастиц Ni. Затем растворы соединяли и после перемешивания ультразвуком в течение 5 min (Bandelin Sonopuls HD 2070, $f \sim 20$ kHz) наносили методом полива на кварцевые подложки (для снятия спектров поглощения и ФЛ) и на кремниевые подложки (n-Si со слоем SiO₂ толщиной ~ 200 nm) с термически напыленными Au и Al электродами (расстояние между электродами ~ 7 μm, ширина электродов ~ 1 mm), а затем высушивали при 80°C в течение 20 min в атмосфере N₂. Толщина слоев оценивалась по результатам исследований пленок на атомно-силовом микроскопе (АСМ) P47 Solver и составляла ~ 0.6–0.7 μm. Содержание частиц Ni в композитах составляло ~ 3–5 wt.%. Структура ОПТ с композитным активным слоем на основе РЗНТ:[60]PCBM:Ni и РЗНТ:[70]PCBM:Ni показана на рис. 2. Исследование спектров фотolumинесценции (ФЛ) композитных пленок РЗНТ:[60]PCBM:Ni и РЗНТ:[70]PCBM:Ni, нанесенных на кварцевые подложки, проводилось с использованием установки на основе высокочувствительного оптоволоконного спектрометра с ультрафиолетовым рассеянием света фирмы „AVANTES“ — AvaSpec-ULS2048L-USB2 OEM, обладающего чувствительностью в спектральной области 322–1100 nm и имеющего спектральное разрешение 4 nm. Возбужде-

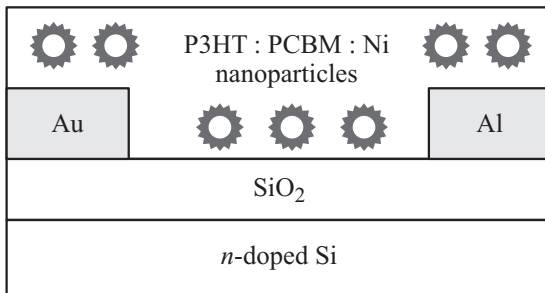


Рис. 2. Структура ОПТ с активным слоем на основе РЗНТ:[60],[70]PCBM:Ni.

ние ФЛ проводилось ультрафиолетовым светодиодом HPL–H44LV1CO с длиной волны излучения 370 nm. Излучение светодиода фокусировалось на поверхности исследуемых образцов с помощью кварцевой линзы в пятно диаметром 2 mm. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) ОПТ-структур на основе композитов РЗНТ:[60]PCBM:Ni и РЗНТ:[70]PCBM:Ni, помещенных на держатель азотного криостата, проводились при 300 K в вакууме ($3 \cdot 10^{-3}$ Torr) на постоянном токе в диапазоне напряжений от -20 V до $+20$ V с использованием автоматизированной установки для измерения ВАХ на основе пикоамперметра Keithley 6487 и программируемого источника питания АКПП-1124. Электрические контакты к образцам выполнялись серебряной проволокой с использованием углеродной и серебряной проводящих паст (SPI conductive carbon paint). Подвижность носителей заряда композитного активного слоя, μ_{FET} , оценивалась из ВАХ ОПТ в режимах насыщения и слабых полей соответственно из соотношений [19]

$$I_{\text{SD}} = (W/2L)\mu_{\text{FET}}C_I(V_G - V_{\text{th}})^2, \quad (1)$$

$$I_{\text{SD}} = (W/L)\mu_{\text{FET}}C_I(V_G - V_{\text{th}})V_{\text{SD}}, \quad (2)$$

где W — ширина канала, L — длина канала, C_I — емкость на квадрат площади SiO_2 (для толщины ~ 200 nm, $C_I \sim 7\text{--}10$ nF/cm²), V_G — напряжение на затворе, и V_{th} — пороговое напряжение, которое соответствует началу режима накопления. Фоточувствительные свойства ОПТ-структур на основе РЗНТ:[60]PCBM:Ni и РЗНТ:[70]PCBM:Ni исследовались при освещении их галогенной лампой мощностью ~ 10 W, из спектра которой фильтром СЗС-21 вырезался участок в диапазоне $\lambda \sim 350\text{--}700$ nm с максимумом при $\lambda \sim 540$ nm, близкий к спектру солнечного излучения; при этом площадь облучения составляла ~ 10 cm².

Результаты и обсуждение

На рис. 3,а представлены результаты АСМ-исследований морфологии композитных пленок РЗНТ:[70]PCBM:Ni при концентрации компонентов $\sim 1:1:0.03$. Как видно из рис. 3,а, введение

частиц Ni в матрицу РЗНТ:[70]PCBM приводит к незначительному уровню шероховатостей, при этом наблюдается довольно развитая поверхность композитной пленки (Root Mean Square, $R_q \sim 0.8$ nm), а средний размер неоднородностей составляет $\sim 3\text{--}5$ nm. Аналогичные результаты были получены и для пленок РЗНТ:[60]PCBM:Ni. Наблюдаемая морфология пленок РЗНТ:[70]PCBM:Ni может быть связана с тем фактом, что молекулы РЗНТ при нанесении их на подложки Si — SiO_2 располагаются перпендикулярно поверхности подложки [20], а частицы [70]PCBM, [60]PCBM и Ni могут располагаться между цепями молекул РЗНТ, как показано на рис. 3, b [21].

Спектры поглощения и ФЛ исходных составляющих рассматриваемых нами композитов — пленок РЗНТ, [60]PCBM и [70]PCBM, измеренные при 300 K, приведены на рис. 4. Как видно из рис. 4, для спектра поглощения полимера РЗНТ (рис. 4, кривая 1) характерно наличие пиков в спектральных областях ~ 520 nm и ~ 560 nm и плеча в области $\sim 580\text{--}610$ nm, которые обусловлены $\pi - \pi^*$ переходами в цепи сопряжения полимера, край поглощения которого находится в области ~ 630 nm. Спектр поглощения пленки [60]PCBM (рис. 4, кривая 2) спадает во всем спектральном диапазоне, что характерно для этого производного фуллерена [1,22]. При этом спектр поглощения [60]PCBM демонстрирует слабое поглощение в области 600–800 nm, которое, однако, значительно возрастает в ультрафиолетовом диапазоне (200–400 nm), что обусловлено переходами НОМО–ЛУМО в [60]PCBM. Важно отметить, что вид спектров поглощения пленок РЗНТ и [60]PCBM находится в хорошем соответствии с данными для этих материалов, опубликованными ранее [22]. Как показано на рис. 4, кривая 3, спектр поглощения пленки [70]PCBM существенно отличается от спектра [60]PCBM, что выражается в большей интенсивности поглощения в спектральном диапазоне 350–650 nm, которое сравнимо с интенсивностью поглощения полимера РЗНТ в этой области. Спектр поглощения [70]PCBM в ультрафиолетовой области немного смещен в длинноволновую область по сравнению со спектром [60]PCBM, что обусловлено меньшей энергией переходов НОМО–ЛУМО в [70]PCBM. Как показано на рис. 4, кривая 4, для пленок сопряженного полимера РЗНТ характерна сильная ФЛ в спектральном диапазоне 600–900 nm, в то время как интенсивность ФЛ пленок [60]PCBM и [70]PCBM значительно слабее ФЛ полимера РЗНТ, а именно, в 50 и 200 раз соответственно (рис. 4, кривые 5 и 6). Характер ФЛ сопряженного полимера РЗНТ обычно объясняется механизмом излучательной рекомбинацией экситонов [1].

На рис. 5,а показаны спектры поглощения пленок РЗНТ:[60]PCBM (1:1) (кривая 1); РЗНТ:[60]PCBM:Ni (1:1:0.03) (кривая 2); РЗНТ:[60]PCBM:Ni (2:1:0.03) (кривая 3), а на рис. 5, b — пленок РЗНТ:[70]PCBM (1:1) (кривая 1) и РЗНТ:[70]PCBM:Ni (1:1:0.03) (кривая 2). Как видно из рис. 5,а, b, суммарные спек-

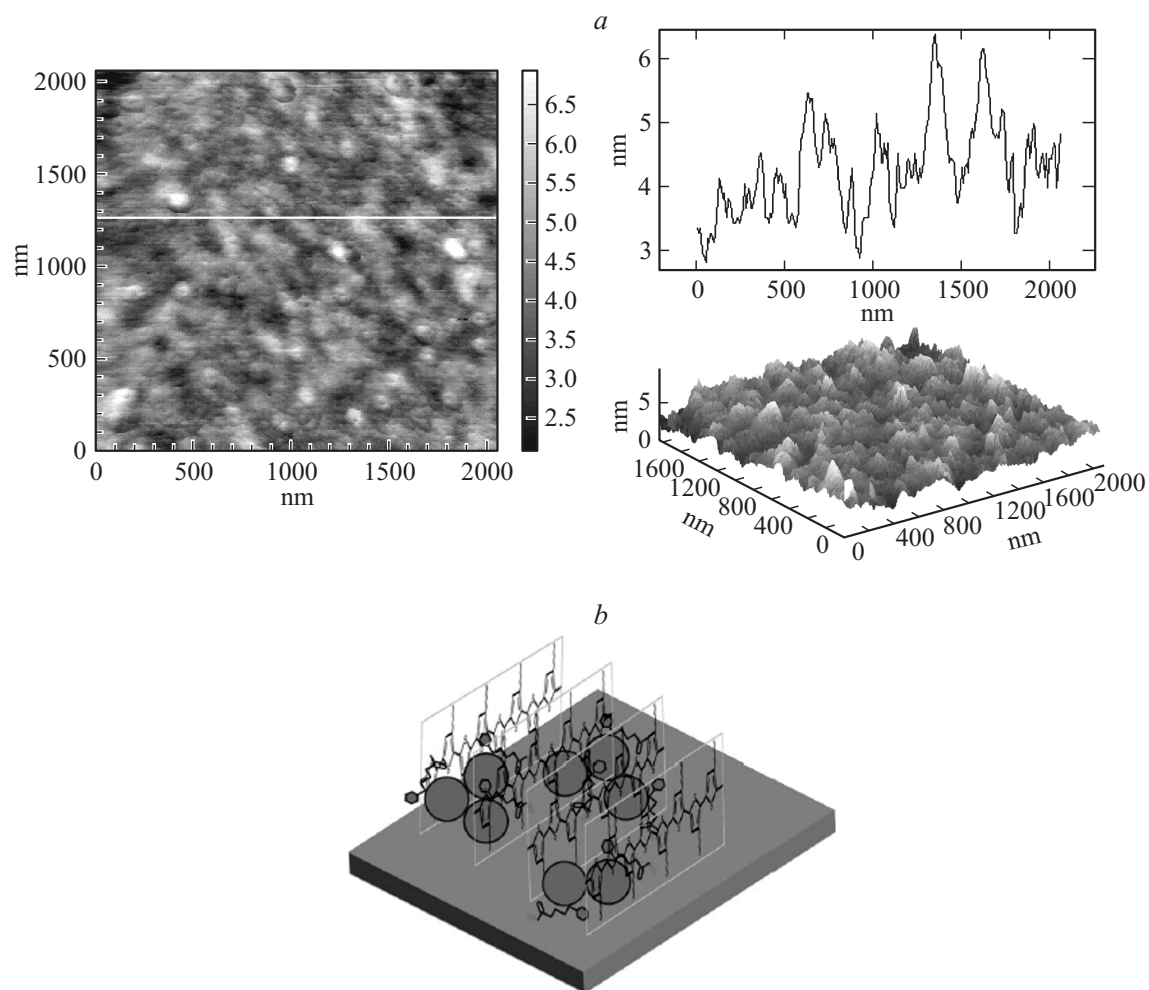


Рис. 3. Результаты АСМ исследований пленки РЗНТ:[70]РСВМ:Ni (a); схема расположения цепей полимера РЗНТ при большой концентрации наночастиц [60]РСВМ [21] (b).

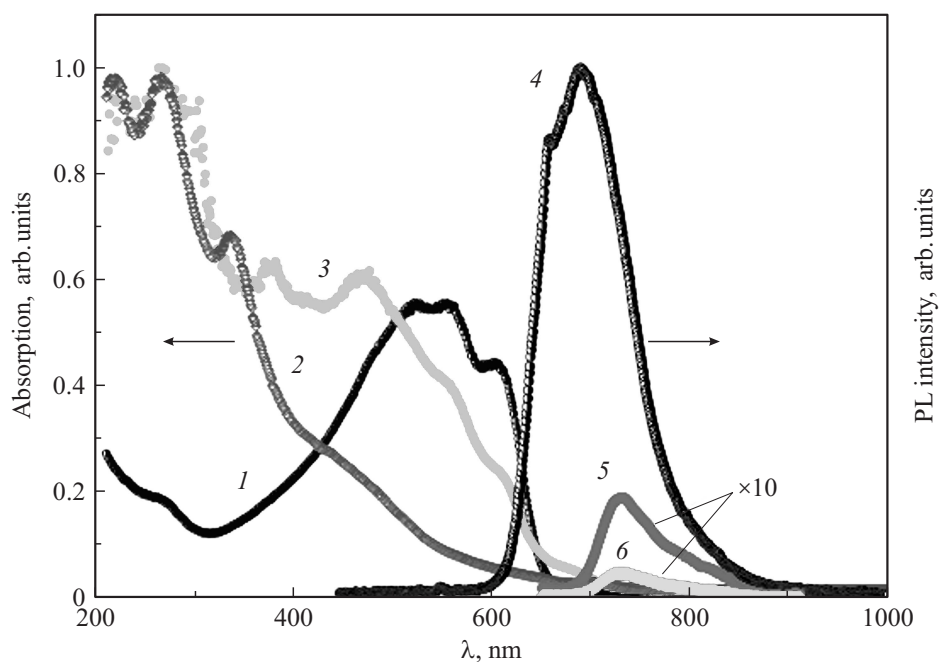


Рис. 4. Спектры поглощения и ФЛ соответственно исходных компонентов композитных пленок: 1,4 — РЗНТ, 2,5 — [60]РСВМ ($\times 10$), 3,6 — [70]РСВМ ($\times 10$).

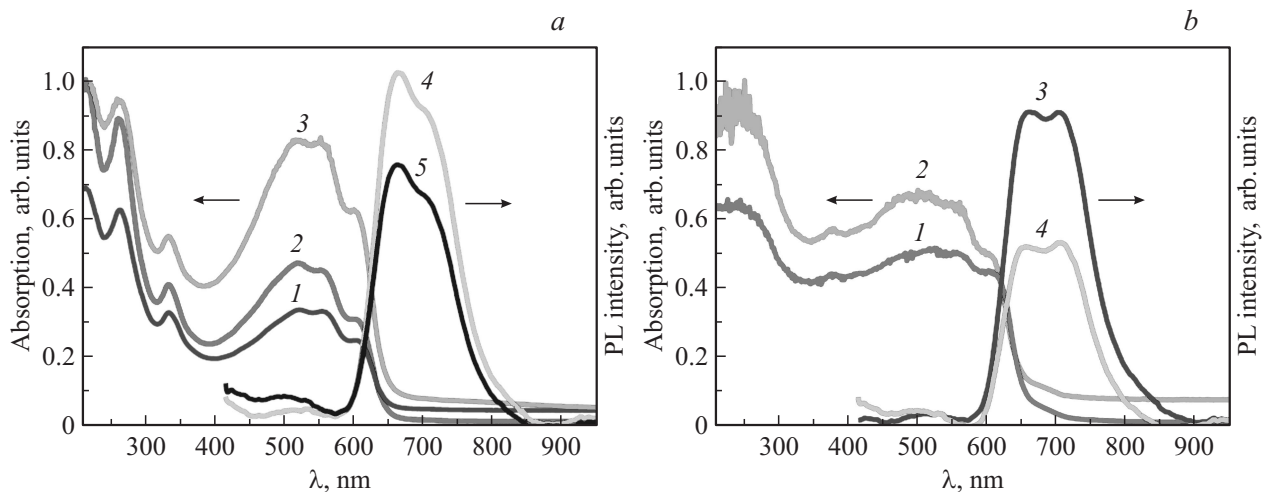


Рис. 5. Спектры поглощения и ФЛ соответственно композитных пленок: *a*) 1, 4 — РЗНТ:[60]РСВМ (1:1); 2, 5 — РЗНТ:[60]РСВМ:Ni (1:1:0.03); 3 — РЗНТ:[60]РСВМ:Ni (2:1:0.03); *b*) 1, 3 — РЗНТ:[70]РСВМ (1:1); 2, 4 — РЗНТ:[70]РСВМ:Ni (1:1:0.03).

тры поглощения композитных пленок на основе РЗНТ, [60]РСВМ и [70]РСВМ содержат в себе области поглощения, характерные для всех компонентов композитов, спектры которых показаны на рис. 4. При этом для всех композитов сохраняется наличие пиков в спектральных областях ~ 520 nm и ~ 560 nm и плеча в области ~ 600 nm, которые обусловлены $\pi - \pi^*$ переходами в цепи сопряжения полимера РЗНТ. Как видно из рис. 5, *a, b*, введение в композиты РЗНТ:[60]РСВМ и РЗНТ:[70]РСВМ наночастиц Ni приводит к росту интенсивности поглощения во всем спектральном интервале, как в случае [60]РСВМ, так и в случае [70]РСВМ, что можно связать с влиянием плазмонных эффектов. Увеличение концентрации РЗНТ также приводит к значительному росту интенсивности поглощения в композитных пленках, содержащих наночастицы Ni (рис. 5, *a*, кривая 3).

На рис. 5, *a, b* представлены также спектры ФЛ пленок РЗНТ:[60]РСВМ, РЗНТ:[70]РСВМ и РЗНТ:[60]РСВМ:Ni, РЗНТ:[70]РСВМ:Ni (рис. 5, *a*, кривые 4, 5 и рис. 5, *b*, кривые 3, 4 соответственно). Как видно из рис. 5, *a, b*, наблюдаются достаточно широкие спектры ФЛ композитных пленок с максимумами при ~ 660 nm и при ~ 710 nm, соответствующими положениям краев спектров поглощения, обусловленные излучательной экситонной рекомбинацией в полимере РЗНТ [1,20]. Появление двух максимумов в спектрах ФЛ может быть связано с эффектами взаимодействия поверхностных плазмонов с экситонами. Это взаимодействие может приводить к появлению двухпиковой структуры в резонансных оптических спектрах, связанной с плазмон-экситонным расщеплением. Важно отметить, что интегральная интенсивность ФЛ композитов РЗНТ:[60]РСВМ и РЗНТ:[70]РСВМ примерно в 3 раза ниже интегральной интенсивности ФЛ-пленок РЗНТ, что свидетельствует

об эффективном гашении ФЛ при введении в матрицу полимера производных фуллеренов. Как показано на рис. 5, *a, b*, эффект еще большего гашения ФЛ был обнаружен при введении в пленки РЗНТ:[60]РСВМ и РЗНТ:[70]РСВМ наночастиц Ni (3–5 wt.%), который составил $\sim 24\%$ и $\sim 66\%$ для пленок РЗНТ:[60]РСВМ:Ni и РЗНТ:[70]РСВМ:Ni соответственно.

Таким образом, введение в композиты РЗНТ:[60]РСВМ и РЗНТ:[70]РСВМ наночастиц Ni приводит к перераспределению интенсивности спектров поглощения и ФЛ, а именно к росту интенсивности поглощения на 15–20% и гашению ФЛ на 25–45% соответственно, при этом в пленках РЗНТ:[70]РСВМ эти эффекты проявляются сильнее. Небольшой сдвиг спектров поглощения композитов в красную область может быть обусловлен образованием агломератов РЗНТ:[60]РСВМ, РЗНТ:[70]РСВМ, а в случае РЗНТ:[60]РСВМ:Ni и РЗНТ:[70]РСВМ:Ni — образованием комплексов с переносом заряда на основе фрагментов полимера, производных фуллеренов и наночастиц Ni. Наблюдаемое гашение интенсивности ФЛ при введении в композит наночастиц Ni может свидетельствовать о заметном влиянии плазмонных эффектов на процессы генерации-рекомбинации носителей заряда в рассматриваемых системах.

На рис. 6 показаны ВАХ композитных ОПТ на основе РЗНТ:[60]РСВМ:Ni (рис. 6, *a*) и РЗНТ:[70]РСВМ:Ni (рис. 6, *b*) (при соотношении компонент РЗНТ:[60]РСВМ и РЗНТ:[70]РСВМ, равном 1:1, Ni ~ 3 wt.%), работающих при различных напряжениях на затворе (V_G), измеренные в вакууме, в темноте и при освещении ОПТ имитатором солнечного света. Переходные характеристики (I_{SD} от V_G) ОПТ на основе РЗНТ:[70]РСВМ:Ni, измеренные при напряжении между стоком и истоком $V_{SD} = -10$ V, показаны на рис. 7, *a*. Как видно из рис. 6 и 7, вид ВАХ ОПТ на основе

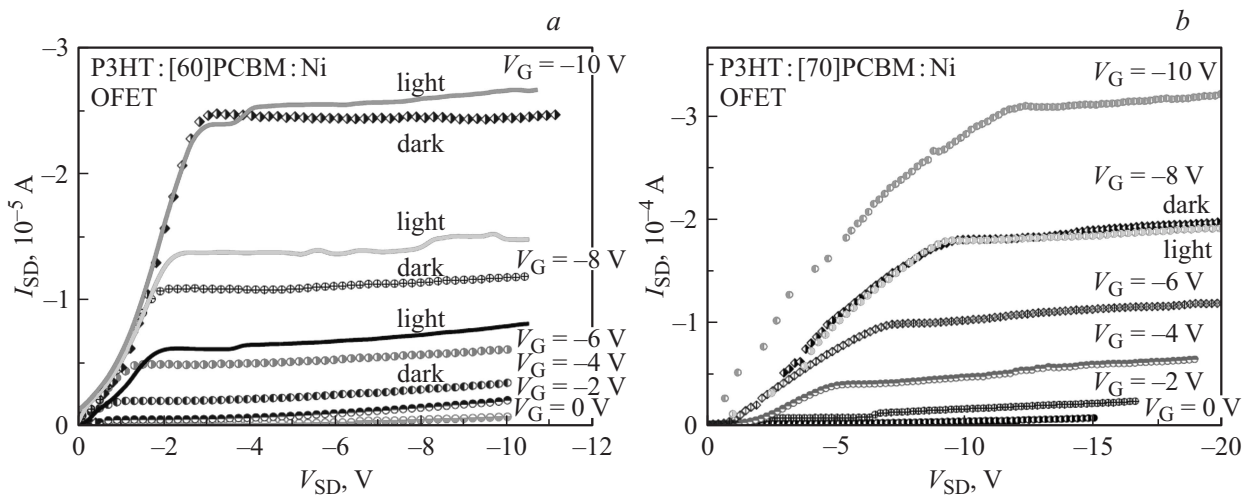


Рис. 6. ВАХ ОПТ с композитными активными слоями на основе: *a*) P3HT:[60]PCBM:Ni (1:1:0.03) и *b*) P3HT:[70]PCBM:Ni (1:1:0.03), измеренные при различных V_G в темноте и при освещении имитатором солнечного света.

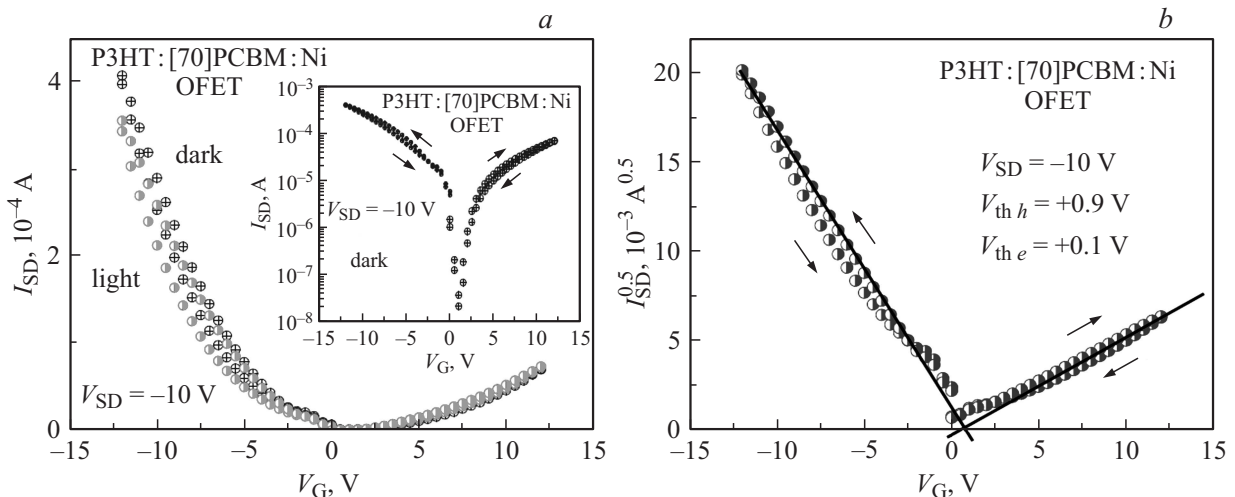


Рис. 7. *a*) Зависимость I_{SD} от V_G для ОПТ на основе P3HT:[70]PCBM:Ni (1:1:0.03) при $V_{SD} = -10$ В в темноте и при освещении имитатором солнечного света. Вставка: $\lg - \lg$ зависимость I_{SD} от V_G для того же ОПТ при $V_{SD} = -10$ В в темноте; *b*) Зависимость $I_{SD}^{0.5}$ от V_G в темноте для того же ОПТ.

P3HT:[60]PCBM:Ni и P3HT:[70]PCBM:Ni характерен для амбиполярного ОПТ, работающего в режиме насыщения тока при напряжениях, превышающих некоторое пороговое значение (V_{th}). При этом переходные характеристики имеют ярко выраженный несимметричный характер, что указывает на более эффективный дырочный транспорт по сравнению с его электронной составляющей. В ОПТ на основе P3HT:[60]PCBM:Ni и P3HT:[70]PCBM:Ni наблюдался небольшой гистерезис переходных характеристик, как в темноте, так и при освещении образцов имитатором солнечного света, при этом амплитуда гистерезиса была значительно меньше, чем в случае ОПТ на основе пленок PEPK: Au [15], но сравнима с гистерезисом в ОПТ на основе PVK: Ni [17].

Подвижность носителей заряда композитных активных слоев ОПТ на основе P3HT:[60]PCBM:Ni

и P3HT:[70]PCBM:Ni, μ_{FET} , оценивалась по формулам (1) и (2). Для ОПТ на основе P3HT:[70]PCBM:Ni (Ni ~ 3 wt.%) величина порогового напряжения V_{th} , оцененная из зависимости $I_{SD}^{0.5}$ от V_G при $V_{SD} = -10$ В (рис. 6, *b*), составила ~ 0.9 В и ~ 0.1 В в темноте для отрицательных и положительных значений V_G соответственно. Соотношение ON/OFF, характеризующее отношение тока через ОПТ без смещения на затворе и при подаче отрицательного напряжения на затвор, достигало значений ~ 10^4 для $V_G = -10$ В и ~ 10^3 для $V_G = +10$ В. Достаточно низкие пороговые напряжения V_{th} , наблюдаемые в ОПТ на основе P3HT:[70]PCBM:Ni, указывают на малую концентрацию ловушек и небольшую величину контактного барьера при инжекции носителей заряда в активный слой прибора. Рассчитанные из ВАХ по формуле (1) при $V_G = -10$ В, $V_{SD} = -10$ В значения μ_{FET}

составили $\sim 0.46 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ для РЗНТ:[60]PCBM:Ni ОПТ и $\sim 4.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ для РЗНТ:[70]PCBM:Ni ОПТ, т.е. подвижность возрастает при переходе в составе композитов от [60]PCBM к [70]PCBM — производному фуллера с меньшей E_g . Для ОПТ на основе РЗНТ:[70]PCBM:Ni с концентрацией Ni $\sim 3 \text{ wt.}\%$ значения μ_{FET} составили $\sim 4.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ и $\sim 4.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ для дырок и электронов соответственно. Значения подвижности дырок, оцененные по формуле (2) для того же образца в режиме слабых полей, демонстрируют близкие значения $\mu_{\text{FET}} \sim 3.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Полученные в наших экспериментах значения μ_{FET} (300 К) для ОПТ на основе РЗНТ:[60]PCBM:Ni с концентрацией $N_i \sim 3 \text{ wt.}\%$ оказались в 3 раза выше, чем лучшие значения μ_{FET} (300 К) для чистого РЗНТ ($\sim 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [23]). В то же время значения μ_{FET} (300 К) для ОПТ на основе композитных пленок РЗНТ:[70]PCBM:Ni оказались на порядок выше значений μ_{FET} (300 К) для чистого РЗНТ, что указывает на преимущество более узкозонной компоненты композита, [70]PCBM, по сравнению с более широкозонной компонентой — [60]PCBM с точки зрения подвижности носителей заряда в таких ОПТ. Общий рост подвижности, по аналогии с ОПТ на основе PVK:Ni [17], может быть связан со значительным вкладом в суммарную подвижность носителей заряда одного из компонентов композитов — наночастиц Ni.

При освещении ОПТ на основе РЗНТ:[60]PCBM:Ni (Ni $\sim 3 \text{ wt.}\%$) имитатором солнечного света наблюдался небольшой сдвиг порогового напряжения V_{th} , определенного из зависимости $I_{\text{SD}}^{0.5}$ от V_G при $V_{\text{SD}} = -8 \text{ V}$, в область больших значений (от $\sim 0.8 \text{ V}$ и $\sim 1.5 \text{ V}$ в темноте к $\sim 3 \text{ V}$ и $\sim 2 \text{ V}$ при освещении для отрицательных и положительных значений V_G соответственно). Аналогичный, но менее выраженный сдвиг V_{th} наблюдался при освещении ОПТ на основе РЗНТ:[70]PCBM:Ni (рис. 6, b). Небольшая величина сдвига V_{th} , а также незначительное увеличение I_{SD} под действием света свидетельствуют о слабой фоточувствительности активных слоев ОПТ на основе РЗНТ:[60]PCBM:Ni и РЗНТ:[70]PCBM:Ni. Отношение фотоиндуцированного тока к темновому ($I_{\text{ph}}/I_{\text{dark}}$) для ОПТ на основе РЗНТ:[60]PCBM:Ni при $V_G = -10 \text{ V}$ составило $\sim 1.1-1.2$. Небольшой гистерезис переходных характеристик и отсутствие их насыщения в диапазоне V_G от $+15 \text{ V}$ до -15 V свидетельствуют о слабом захвате носителей ловушками на интерфейсе в ОПТ на основе РЗНТ:[60]PCBM:Ni и РЗНТ:[70]PCBM:Ni. Таким образом, наблюдаемые при освещении ОПТ на основе РЗНТ:[60]PCBM:Ni и РЗНТ:[70]PCBM:Ni эффекты свидетельствуют о довольно слабой фотоиндуцированной генерации носителей заряда (дырок и электронов) на НОМО и LUMO соответственно, как показано на зонной диаграмме исследованной структуры (рис. 8). Эффект фотоиндуцированной генерации носителей более заметен в ОПТ на основе РЗНТ:[60]PCBM:Ni при приложении отрицательного V_G , что указывает на преобладание фотоиндуцированных дырок над электронами вследствие более

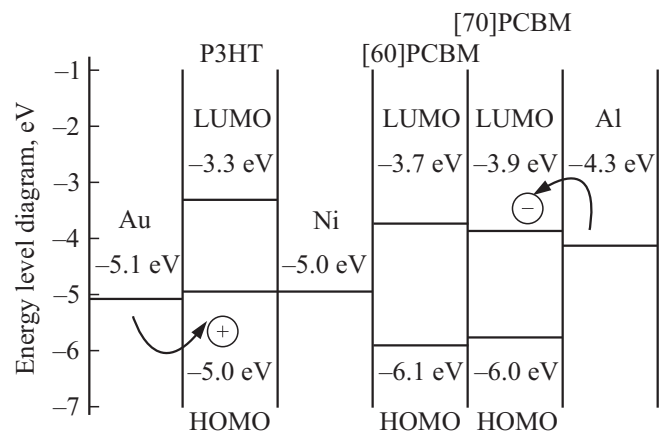


Рис. 8. Зонная диаграмма структуры Au/РЗНТ:[60], [70]PCBM:Ni/Al.

эффективного захвата фотоиндуцированных электронов на интерфейсе между активным и диэлектрическим слоями ОПТ, а также на интерфейсе полимер-наночастицы.

Слабая фоточувствительность композитных ОПТ может быть связана с особенностями поглощения света в органических и композитных полупроводниках, при котором происходит возбуждение электронов с НОМО на LUMO орбитали с последующим образованием экситонов. Диссоциация экситонов на границе двух полупроводников (донорном и акцепторном) или на объемном гетеропереходе приводит к генерации свободных носителей заряда. На донорно-акцепторном интерфейсе происходит процесс переноса заряда, что приводит к появлению дырок в материале с низким потенциалом ионизации (донор) и электронов в материале с высоким сродством к электрону (акцептор). Длина диффузии экситонов в органических полупроводниках ограничена расстоянием $\sim 10 \text{ nm}$ вследствие их низкой подвижности [24]. Следовательно, вклад в фототок могут обеспечить только фотоны, поглощенные на характерной длине диффузии экситонов вблизи плоскости гетероперехода, которые смогут эффективно двигаться по направлению к интерфейсу, обеспечивая тем самым генерацию носителей заряда. В органических приборных структурах толщиной $\sim 100-200 \text{ nm}$ только менее 10% поглощенных фотонов могут дать вклад в фототок. В случае ОПТ на основе РЗНТ:[60]PCBM:Ni и РЗНТ:[70]PCBM:Ni расстояние между планарными Al—Au электродами составляет $\sim 7 \mu\text{m}$, что во много раз превышает длину диффузии экситонов $\sim 10 \text{ nm}$. Поэтому большинство фотогенерированных экситонов в рассматриваемых ОПТ-структурах диссоциируют вдали от электродов и не вносят вклада в фототок. Важно отметить, что проведенные нами эксперименты с аналогичными композитными пленками в сэндвич конфигурации, характерной для СЭ, демонстрируют гораздо более высокую фоточувствительность по сравнению с планарными ОПТ-структурами. Таким образом, исследованные

в нашей работе ОПТ-структуры с активными слоями на основе РЗНТ:[60]PCBM:Ni и РЗНТ:[70]PCBM:Ni наряду с амбиполярным транспортом демонстрируют высокую подвижность носителей в канале, которая возрастает на порядок при переходе в составе композитов от [60]PCBM к [70]PCBM, т.е. к производному фуллерена с меньшей шириной запрещенной зоны. Это открывает хорошие перспективы использования таких материалов в приборах гибкой органической электроники.

Заключение

Получены ОПТ с активными слоями на основе композитных пленок полупроводникового полимера РЗНТ, производных фуллеренов [60]PCBM, [70]PCBM, и наночастиц Ni и исследованы их оптические, электрические и фотоэлектрические свойства. Показано, что введение наночастиц Ni в пленки РЗНТ:[60]PCBM и РЗНТ:[70]PCBM приводит к росту поглощения и гашению фотолюминесценции в спектральном диапазоне 400–600 nm вследствие плазмонного эффекта. В ОПТ-структурах на основе РЗНТ:[60]PCBM:Ni и РЗНТ:[70]PCBM:Ni при концентрациях РЗНТ:[60]PCBM, РЗНТ:[70]PCBM ~ 1 : 1 и Ni ~ 3–5 wt.% наблюдаются ВАХ, характерные для амбиполярных ОПТ с преобладающей дырочной проводимостью. Рассчитанные из ВАХ значения подвижности носителей заряда (дырок) при $V_G = -10$ V составили ~ 0.46 cm²/Vs для РЗНТ:[60]PCBM:Ni и ~ 4.7 cm²/Vs для РЗНТ:[70]PCBM:Ni, что свидетельствует о возрастании подвижности при переходе в составе композитов от [60]PCBM к [70]PCBM. Исследован эффект воздействия света на ВАХ ОПТ на основе композитных пленок РЗНТ:[60]PCBM:Ni и РЗНТ:[70]PCBM:Ni.

Список литературы

- [1] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds. Handbook of Conducting Polymers. Third Ed. CRC Press, N.Y., V. 1–2 (2007). P. 1949.
- [2] A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, H. von Seggern. Phys. Rev. Lett. **91**, 157 406 (2003).
- [3] J. Zaumseil, R.H. Friend, H. Sirringhaus. Nature Mater. **5**, 69 (2006).
- [4] J.S. Swensen, C. Soci, A.J. Heeger. Appl. Phys. Lett. **87**, 253 511 (2005).
- [5] H. Kim, J. Y. Kim, S. H. Park, K. Lee, Y. Jin, J. Kim, H. Suh. Appl. Phys. Lett. **86**, 183 502 (2005).
- [6] E.J. Meijer, D.M. De Leeuw, S. Setayesh, E.V. Veenendaal, B.-H. Huisman, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, U. Scherf, T.M. Klapwijk. Nature Mater. **2**, 678 (2003).
- [7] W. Ma, C.Y. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger. Adv. Funct. Mater. **15**, 1617 (2005).
- [8] I. Etxebarria, J. Ajuria, R. Pacios. Organic Electr. **19**, 34 (2015).
- [9] C.J. Brabec, N.S. Saricitei, J.C. Hummelen. Adv. Funct. Mater. **11**, 15 (2001).
- [10] E. von Hauff, J. Parisi, V. Dyakonov. Thin Solid Films **511**, 506 (2006).
- [11] S. Cho, J. Yuen, J.Y. Kim, K. Lee, A.J. Heeger. Appl. Phys. Lett. **89**, 153 505 (2006).
- [12] S. Cho, S.-H. Nho, M. Eo, M.H. Lee. Org. Electr. **15**, 1002 (2014).
- [13] C.C.D. Wang, W.C.H. Choy, C. Duan, D.D.S. Fung, W.E.I. Sha, F.-X. Xie, F. Huang, Y. Cao. J. Mater. Chem. **22**, 1206 (2012).
- [14] Z. Liu, S.Y. Lee, E.-C. Lee. Appl. Phys. Lett. **105**, 223 306 (2014).
- [15] А.Н. Алешин, Ф.С. Федичкин, П.Е. Гусаков. ФТТ **53**, 2251 (2011).
- [16] J.-Y. Cho, B. Domercq, S.C. Jones, J. Yu, X. Zhang, Z. An, M. Bishop, S. Barlow, S.R. Marder, B. Kippelen. J. Mater. Chem. **17**, 2642 (2007).
- [17] А.Н. Алешин, И.П. Щербаков, Ф.С. Федичкин. ФТТ **54**, 1586 (2012).
- [18] W.E.I. Sha, W.C.H. Choy, Y.G. Liu, W.C. Chew. Appl. Phys. Lett. **99**, 113 304 (2011).
- [19] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant. Adv. Mater. **14**, 99 (2002).
- [20] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. de Leeuw. Nature **401**, 685 (1999).
- [21] K.A. Mohamad, A. Alias, I. Saad, B.K. Gosh, K. Uesugi, H. Fukuda. J. Chem. Chem. Eng. **8**, 476 (2014).
- [22] J.Y. Kim, K. Lee, N.E. Coates, W.L. Ma, D. Moses, A.J. Heeger. Science **317**, 222 (2007).
- [23] H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend. Science **280**, 1741 (1998).
- [24] D.E. Markov, J.C. Hummelen, P.W.M. Blom, A.B. Sieval. Phys. Rev. B **72**, 045 216 (2005).