

14,15

Композитные пленки на основе углеродных квантовых точек в матрице проводящего полимера PEDOT:PSS

© Г.В. Ненашев¹, М.С. Истомина^{2,3}, И.П. Щербаков¹, А.В. Швидченко¹, В.Н. Петров¹, А.Н. Алешин^{1,¶}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический институт „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

³ Национальный медицинский исследовательский центр им. В.А. Алмазова, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 14 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 14 апреля 2021 г.

Принята к публикации 18 апреля 2021 г.

Получены гидротермальным методом из глюкозы углеродные квантовые точки (УКТ; carbon quantum dots — CQDs), а также их композиты с проводящим полимером PEDOT:PSS и исследованы их электрические свойства в диапазоне температур 77–280 К. Показано, что пленки УКТ и PEDOT:PSS-CQDs имеют глобулярную структуру с размерами глобул ~ 50 nm. Получены зависимости удельного сопротивления от температуры, $\rho(T)$, для пленок УКТ, PEDOT:PSS-CQDs и PEDOT:PSS, имеющие слабый активационный характер. При этом установлено, что значения ρ пленок УКТ на несколько порядков выше, чем ρ пленок PEDOT:PSS. Показано, что с ростом содержания УКТ в композитах PEDOT:PSS-CQDs в зависимостях $\rho(T)$ наблюдается переход от больших значений энергии активации (~ 17 – 18 meV), характерных для чистого PEDOT:PSS, к меньшим ее значениям (~ 10 meV), наблюдаемым в пленках УКТ. Рассмотрен механизм транспорта носителей заряда в исследованных материалах.

Ключевые слова: углеродные квантовые точки, проводящие полимеры, композитные пленки, электропроводность.

DOI: 10.21883/FTT.2021.08.51176.090

1. Введение

Углеродные квантовые точки (УКТ; carbon quantum dots — CQDs) привлекли внимание исследователей в мире благодаря своим уникальным электронным и оптическим свойствам по сравнению с молекулами флуоресцентных красителей и обычными полупроводниковыми квантовыми точками. К преимуществам УКТ можно отнести возможность перестройки ширины запрещенной зоны, высокий квантовый выход фотолуминесценции (ФЛ), биосовместимость, растворимость в воде, а также отличную стабильность и низкую токсичность [1–3]. Оптические свойства УКТ, такие как перестраиваемая ФЛ в диапазоне от глубокого ультрафиолета до ближнего инфракрасного, а также эффективное многофотонное преобразование, обусловлены возможностью модификации УКТ по размеру, форме, поверхностным функциональным группам и легированием гетероатомами [4]. Эти уникальные свойства дают возможность реализовать широкий круг потенциальных биологических и оптоэлектронных применений УКТ, таких как визуализация клеток, терапия рака и доставка лекарств, транспортные и активные слои оптоэлектронных приборов [5]. Высокая термическая и экологическая стабильность УКТ позволяют увеличивать срок службы биопрепаратов и оптоэлектронных приборов на их

основе [1–5]. Оптические свойства УКТ, а также их биомедицинские применения в качестве эффективных средств точечной доставки лекарств в настоящее время достаточно широко исследованы [6]. Однако, электронные свойства, в особенности в области низких температур, пленок УКТ и их композитов с проводящими полимерами, такими как PEDOT:PSS, не были описаны и исследованы до настоящего времени.

Целью настоящей работы является синтез УКТ гидротермальным методом из глюкозы, получение пленок УКТ и композитов УКТ с проводящим полимером PEDOT:PSS, а также исследование их электрических свойств в диапазоне температур 77–280 К для определения особенностей транспорта носителей заряда в таких структурах. В результате проведенных исследований показано, что пленки УКТ и PEDOT:PSS-CQDs имеют глобулярную структуру с размерами глобул ~ 50 nm. Получены зависимости удельного сопротивления от температуры, $\rho(T)$, для пленок УКТ, PEDOT:PSS-CQDs и PEDOT:PSS, имеющие слабый активационный характер. Установлено, что с ростом содержания УКТ в композитах PEDOT:PSS-CQDs в зависимостях $\rho(T)$ наблюдается переход от относительно больших значений энергии активации (~ 17 – 18 meV), характерных для чистого PEDOT:PSS к меньшим ее значениям (~ 10 meV) наблюдаемых в пленках УКТ.

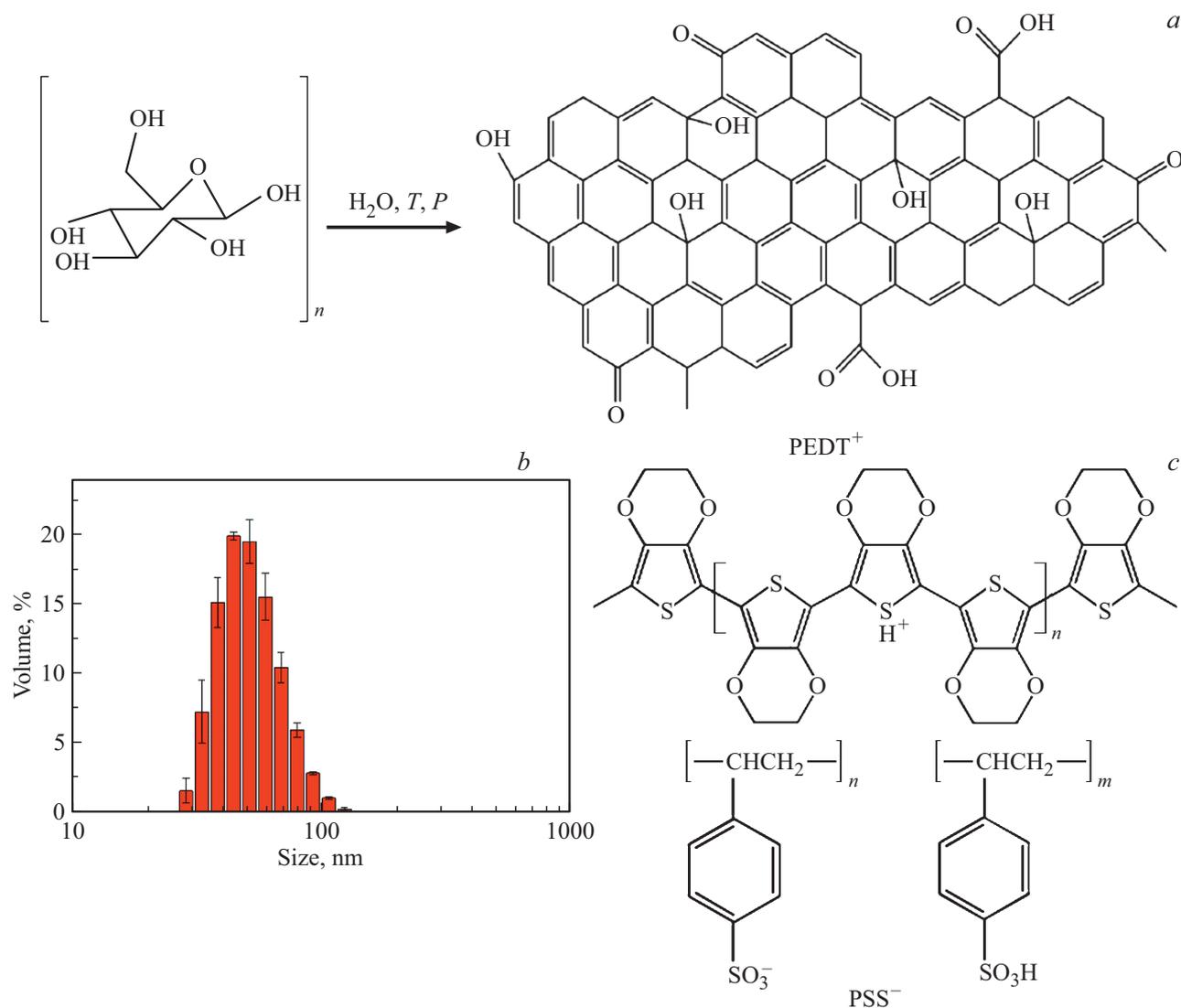


Рис. 1. Химический процесс перехода глюкозы в УКТ при гидротермальном синтезе (где функциональные группы обуславливают диспергирование графеноподобных структур в воде) (a), распределение УКТ по размерам (b), структура проводящего полимерного комплекса PEDOT:PSS (c).

2. Объекты и методы исследования

Углеродные квантовые точки были синтезированы гидротермальным методом из глюкозы ($C_6H_{12}O_6$, Вектон, Россия), исходно, 2,7 г глюкозы растворяли в 15 мл воды, затем, полученный раствор был перелит в тefлоновый вкладыш и помещен в стальной миниавтоклав для гидротермального синтеза при $T = 160^\circ C$ в течение $t = 6$ h. После синтеза, для удаления крупных частиц, полученный раствор УКТ центрифугировали при 4000 об/мин в течение 10 min, а для дополнительной очистки супернатанта от побочных продуктов реакций, использовали водный диализ через диализную мембрану (12 kDa) длительностью 5 дней с ежедневной заменой воды. На рис. 1, a, показан химический процесс образования УКТ из глюкозы при гидротермальном синтезе.

Размеры УКТ определяли с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS (модель ZEN3600, Malvern Instruments, United Kingdom). Средний размер частиц составил от 35 до 56 nm, где максимум лежал в диапазоне от 40 до 50 nm (распределение частиц УКТ по размерам показано на рис. 1, b, представленное распределение является результатом усреднения трех измерений). Раствор УКТ наносили на кремниевую подложку (КДБ-10) методом полива, после чего образец высушивался при $100^\circ C$ в течение 10 min, а затем выдерживался в вакуумном эксикаторе до проведения измерений. Для приготовления образцов композитов УКТ была использована водная дисперсия проводящего полимера с массовой долей PEDOT:PSS = 0.013 (Sigma Aldrich). На рис. 1, c, показана структура проводящего полимерного комплекса PEDOT:PSS. Важно отметить, что все использованные в нашей работе исходные компоненты являлись водными

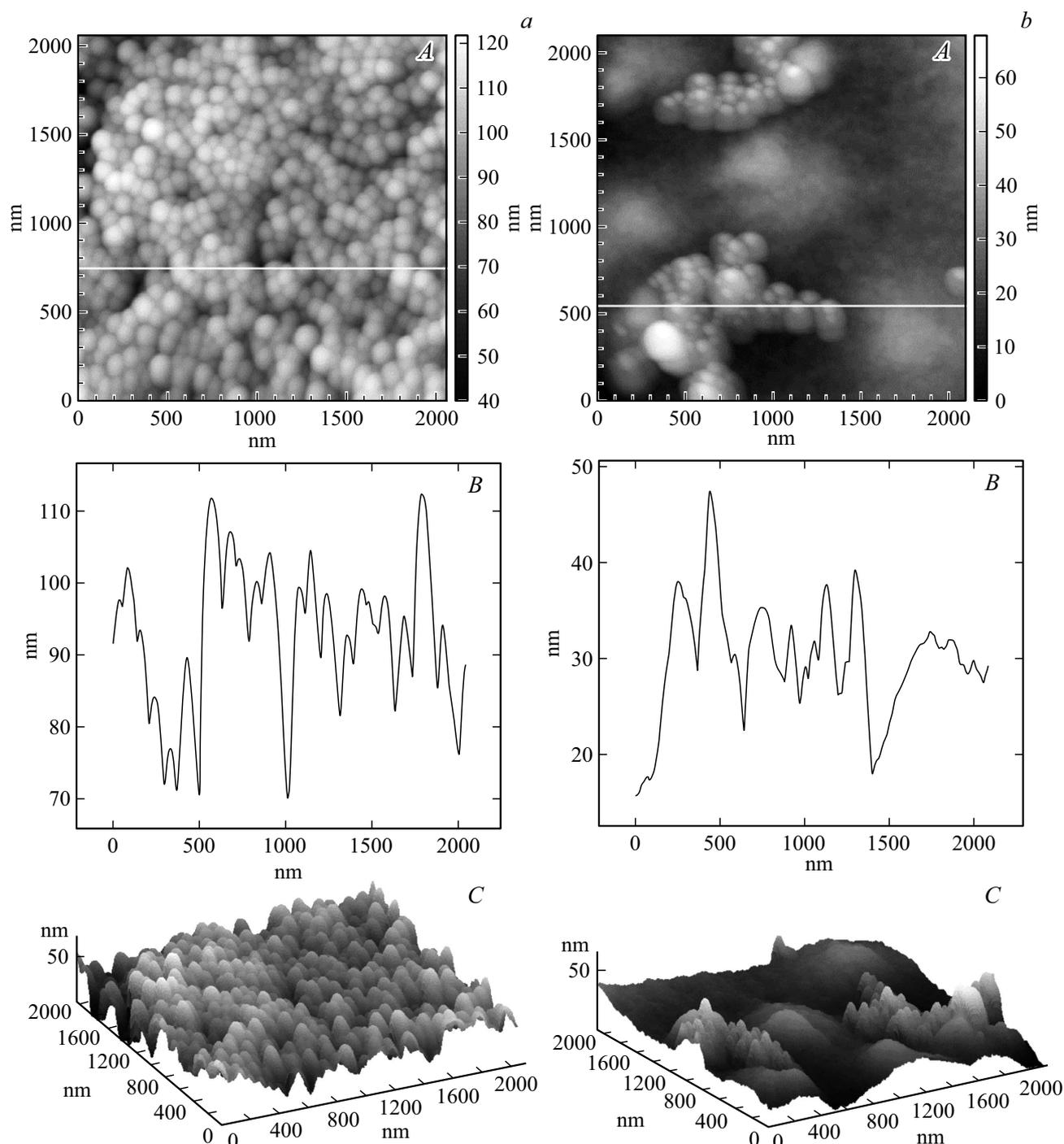


Рис. 2. Результаты АСМ исследований морфологии пленок УКТ (A, B, C) (a) и PEDOT:PSS-CQDs (0.5 : 0.5) (A, B, C) (b).

дисперсиями, что обеспечивало их совместимость при приготовлении растворов композитов.

Для исследования электронных свойств были приготовлены пленки PEDOT:PSS-CQDs с различным содержанием УКТ. В качестве подложек использовались стеклянные подложки со слоем ITO (Sigma Aldrich). Расстояние между планарными ITO электродами составляло $\sim 200 \mu\text{m}$, ширина электродов $\sim 5 \text{ mm}$. Растворы водных дисперсий УКТ и PEDOT:PSS смешивались в со-

отношении компонентов PEDOT:PSS-CQDs:УКТ-100%, 0.8 : 0.2; 0.5 : 0.5; PEDOT:PSS-100% при 300 К при помощи ультразвуковой мешалки Bandelin SONOPULS ultrasonic homogenizer при частоте $f = 20 \text{ kHz}$ в течение 2 min до равномерной консистенции. Полученные растворы наносились на стеклянные подложки с ITO электродами методами полива или центрифугирования на прецизионной центрифуге Chemat Technology spin-coater KW-4A (2000 rpm) в боксе с инертной (N_2) атмосферой

DX-2. Нанесенные на подложки образцы высушивали при помощи нагревателя с контролируемой температурой (Heidolph HG 3001 K) при 100°C в атмосфере N_2 в течение 15 min в инертном боксе DX-2. Морфология пленок исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) P47-Solver NT-MDT. Толщина пленок, полученных методом полива, согласно результатам АСМ, составила $\sim 0.5\text{--}1.0\ \mu\text{m}$. Спектры поглощения и ФЛ УКТ, нанесенные на кварцевые подложки, регистрировали с помощью высокочувствительного оптоволоконного спектрометра „AVANTES“ — AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM, работающего в спектральном диапазоне 322–1100 nm. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов, помещенных на держатель оптического прочного азотного криостата со стабилизацией температуры OPTCRYO198, измерялись на постоянном токе в атмосфере азота в темноте и при освещении имитатором солнечного света в интервале температур 77–280 K с шагом 10–20 K с использованием автоматизированной измерительной установки на основе пикоамперметра Keithley 6487. Напряжение варьировалось с переменным шагом в пределах от -5 V до $+5\text{ V}$. Электрические контакты к образцам изготавливались с использованием серебряной проволоки, которая крепилась к металлическим электродам углеродной или серебряной пастой (SPI).

3. Результаты и обсуждение

Результаты АСМ исследований пленок УКТ и PEDOT:PSS-CQDs, представленные на рис. 2, *a* (A, B, C), свидетельствуют о том, что пленки УКТ имеют развитую поверхность с неоднородной морфологией, которая характеризуется наличием глобул с ярко выраженными границами, при этом средний диаметр зерен для пленок УКТ варьируется в пределах $\sim 50\text{--}100\text{ nm}$, а их высота составляет $\sim 50\text{ nm}$, что сопоставимо с размерами УКТ. Исследуемые пленки УКТ характеризуются значительной шероховатостью (Root Mean Square, R_q), которая для пленок УКТ в поле $2 \times 2\ \mu\text{m}$ составила $R_q \sim 10.6\text{ nm}$ (Average Roughness = 20 nm) (рис. 2, *a*). Морфология композитных пленок PEDOT:PSS-CQDs (0.5 : 0.5), как следует из рис. 2, *b* (A, B, C), является более сложной по сравнению с пленками УКТ. В исследуемом композите PEDOT:PSS-CQDs (0.5 : 0.5) наблюдаются агломераты (до 1000 nm) из глобул (до 100 nm) УКТ, которые распределены в матрице PEDOT:PSS неравномерно, оставляя свободные от УКТ участки поверхности полимера PEDOT:PSS, при этом в поле $2 \times 2\ \mu\text{m}$ $R_q \sim 8.85\text{ nm}$ (Average Roughness = 7.0 nm), что меньше, чем эти же параметры для пленок чистых УКТ.

Спектры поглощения и ФЛ пленок УКТ и PEDOT:PSS-CQDs (0.5 : 0.5) показаны на рис. 3, *a* и *b*, соответственно. Как видно из рис. 3, *a*, край поглощения и максимум ФЛ пленок УКТ соответствуют длине волны 720 nm, после которого идет плавный

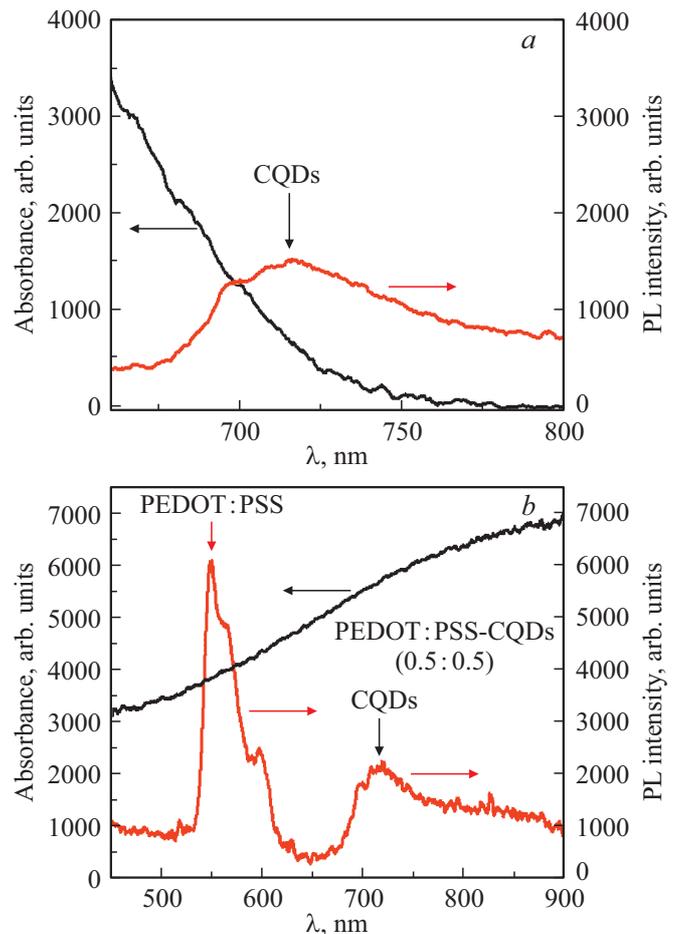


Рис. 3. Спектры поглощения и ФЛ пленок УКТ (*a*) и PEDOT:PSS-CQDs (0.5 : 0.5) (*b*).

спад интенсивности ФЛ. Таким образом, можно оценить ширину запрещенной зоны исследуемых УКТ как $E_g \sim 1.72\text{ eV}$. Спектры поглощения и ФЛ пленок PEDOT:PSS-CQDs (0.5 : 0.5) имеют более сложный характер (рис. 3, *b*). Как видно из рис. 3, *b*, поглощение таких пленок растет с ростом длины волны, что характерно для спектров поглощения чистого PEDOT:PSS [7], тогда как спектры ФЛ содержат вклады от обоих компонентов композита: УКТ и PEDOT:PSS с максимумами ФЛ при $\sim 720\text{ nm}$ и 550 nm , соответственно.

ВАХ пленок УКТ (*a*) и PEDOT:PSS-CQDs (0.5 : 0.5) (*b*) при прямом и обратном смещении в линейном и полулогарифмическом масштабах, при различных температурах представлены на рис. 4, *a*, *b*. Из рис. 4, *a* следует, что ВАХ пленок УКТ имеют нелинейный характер как при прямом, так и при обратном смещении. В то же время ВАХ пленок PEDOT:PSS-CQDs (0.5 : 0.5) (рис. 4, *b*) демонстрируют хорошую линейность во всем интервале напряжений и температур. При этом значения $\rho(280\text{ K})$ пленок PEDOT:PSS-CQDs на несколько порядков ниже, чем $\rho(280\text{ K})$ пленок УКТ. При облучении образцов пленок

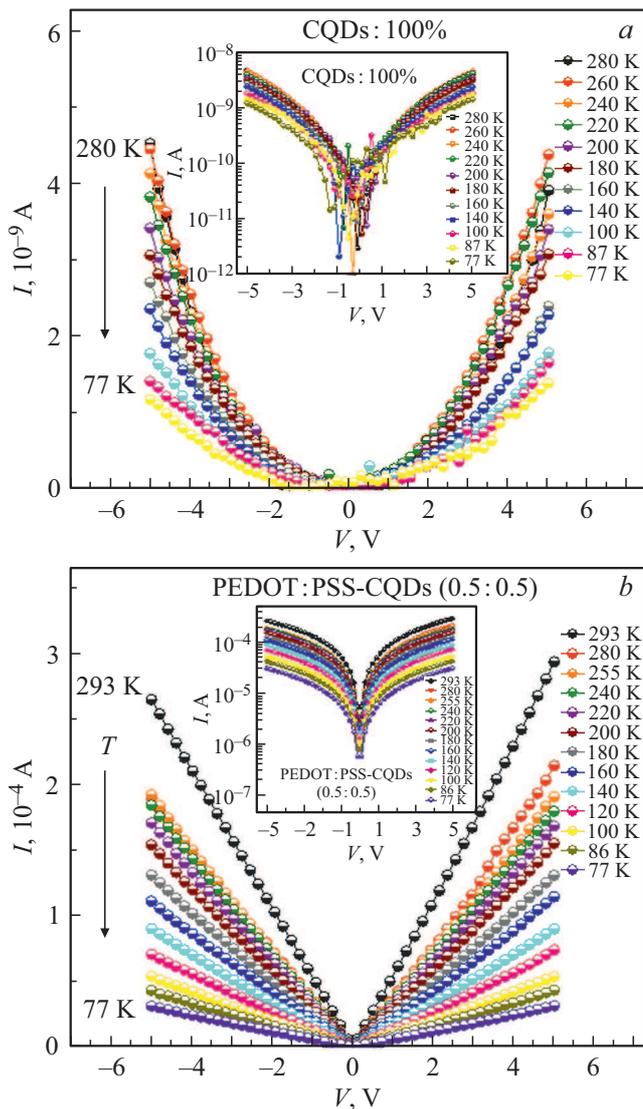


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика пленок УКТ (а) и PEDOT:PSS-CQDs (0.5:0.5) (b) при прямом и обратном смещении в линейном и полулогарифмическом масштабах, при различных температурах.

УКТ и PEDOT:PSS-CQDs (0.5:0.5) имитатором солнечного света с длиной волны в диапазоне 300–700 nm не было обнаружено заметного фототока, что свидетельствует о том, что УКТ и PEDOT:PSS-CQDs (0.5:0.5) не обладают заметной фотопроводимостью в видимом спектральном диапазоне. Установлено, что пленка УКТ имеет высокое удельное сопротивление ($\sim 2 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$) при температуре 280 K, которое увеличивается с понижением температуры ($\sim 7 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ при $T = 87 \text{ K}$). При этом удельное сопротивление пленок PEDOT:PSS-CQDs (0.5:0.5) при 280 K составило $\sim 10^2 - 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, что ниже чем у пленок УКТ на 4–5 порядков, что, наряду с хорошей линейностью ВАХ, является характеристикой перспективной для приборных применений.

На основании ВАХ были построены зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ пленок УКТ, PEDOT:PSS-CQDs и PEDOT:PSS от обратной температуры, представленные на рис. 5. Как следует из рис. 5, зависимости $\rho(T)$ имеют слабый активационный характер и могут быть описаны выражением

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(E_a/k_B T), \quad (1)$$

где E_a — энергия активации, T — температура, k_B — постоянная Больцмана. Энергия активации проводимости, E_a , вычислялась из температурных зависимостей $\rho(T)$ по формуле: $E_a (\text{meV}) = (200 \Delta \lg \rho) / (\Delta 1000/T)$, где ρ — удельное сопротивление пленки.

Установлено, что с ростом содержания УКТ в композитах PEDOT:PSS-CQDs наблюдается рост абсолютных значений ρ , а в зависимостях $\rho(T)$ наблюдается переход от больших значений энергии активации ($\sim 17 - 18 \text{ meV}$), характерных для PEDOT:PSS к меньшим ее значениям ($\sim 10 \text{ meV}$) характерным для пленок УКТ. Таким образом, полученные значения E_a составили $\sim 10 - 18 \text{ meV}$, что, на наш взгляд, свидетельствует о прыжковой проводимости носителей заряда между примесными состояниями внутри запрещенной зоны. Наблюдаемые близкие значения E_a в исследуемых композитных пленках PEDOT:PSS-CQDs с различным содержанием УКТ можно объяснить тем, что агломераты УКТ распределены в матрице PEDOT:PSS неравномерно, что приводит к наличию свободных от УКТ участков поверхности проводящего полимера PEDOT:PSS, по которым, по нашему мнению, и происходит основной транспорт носителей заряда в таких системах. На рис. 6 показаны зависимости удельного сопротивления от времени хранения пленок УКТ, PEDOT:PSS-CQDs и PEDOT:PSS, из которых следу-

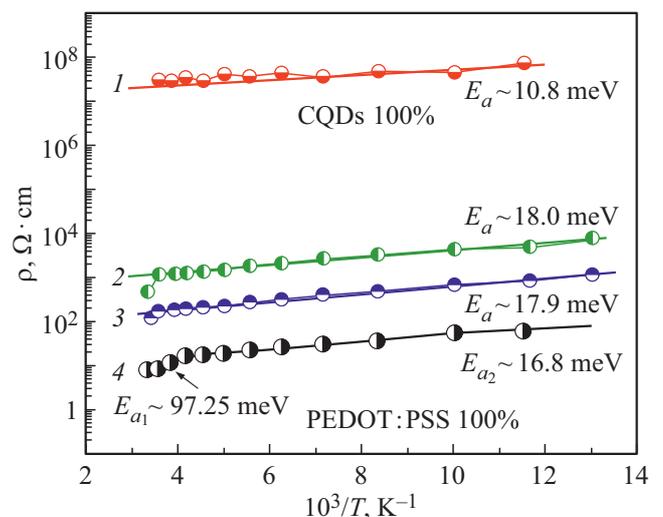


Рис. 5. Зависимости удельного сопротивления от обратной температуры исследуемых пленок: 1 — УКТ 100%, 2 — PEDOT:PSS-CQDs (0.8:0.2), 3 — PEDOT:PSS-CQDs (0.5:0.5), 4 — PEDOT:PSS 100%.

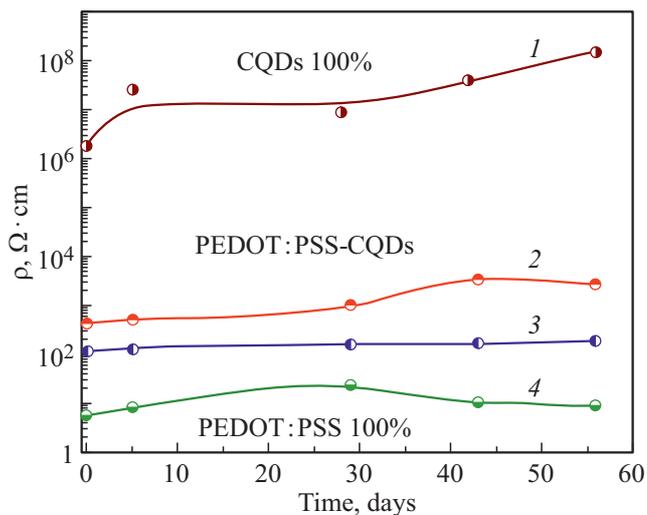


Рис. 6. Зависимости удельного сопротивления от времени хранения пленок УКТ, PEDOT:PSS-CQDs с различным содержанием УКТ и PEDOT:PSS: 1 — УКТ 100%; 2 — PEDOT:PSS-CQDs (0.8 : 0.2); 3 — PEDOT:PSS-CQDs (0.5 : 0.5); 4 — PEDOT:PSS 100%.

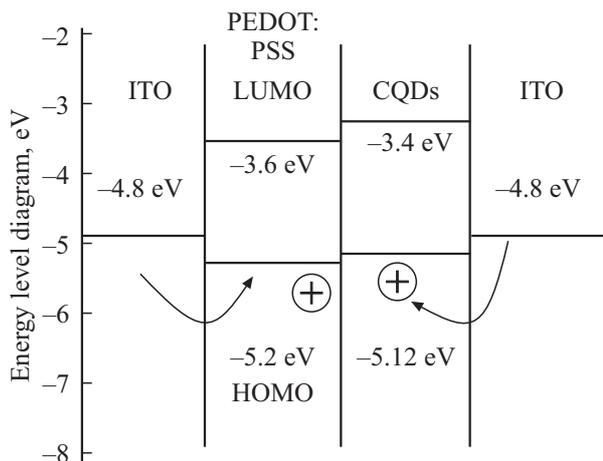


Рис. 7. Зонная диаграмма структуры ITO/PEDOT:PSS-CQDs/ITO.

ет, что все исследованные образцы обладают хорошей стабильностью электронных свойств (удельного сопротивления), включая пленки УКТ и PEDOT:PSS. Среди композитных пленок PEDOT:PSS-CQDs наилучшие результаты по стабильности ρ демонстрировали пленки PEDOT:PSS-CQDs (0.5 : 0.5). При этом важно еще раз отметить, что удельное сопротивление композитных пленок PEDOT:PSS-CQDs (0.8 : 0.2; 0.5 : 0.5) ниже на 3–4 порядка, чем удельное сопротивление пленок УКТ. На рис. 7 показана зонная диаграмма структуры glass/ITO/PEDOT:PSS-CQDs/ITO, исследованная в настоящей работе. Как следует из рис. 7, пленки УКТ и композитов PEDOT:PSS-CQDs являются эффективным дырочным транспортным материалом, что, наряду с хорошей стабильностью, делает их перспективными для

применения в качестве дырочных транспортных слоев в органических и перовскитных солнечных элементах [8], а также в других приборах гибкой органической электроники.

4. Заключение

Гидротермальным методом синтезированы УКТ из глюкозы и получены их композиты с проводящим полимером PEDOT:PSS; исследованы их электрические свойства в диапазоне температур 77–280 К. Показано, что пленки УКТ и PEDOT:PSS-CQDs имеют глобулярную структуру с размерами глобул ~ 50 nm. Получены зависимости удельного сопротивления от температуры, $\rho(T)$, для пленок УКТ и PEDOT:PSS-CQDs, имеющие слабый активационный характер. Установлено, что с ростом содержания УКТ в композитах PEDOT:PSS-CQDs в зависимостях $\rho(T)$ наблюдается переход от больших значений энергии активации (~ 17 – 18 meV), характерных для чистого PEDOT:PSS, к меньшим ее значениям (~ 10 meV), наблюдаемым в пленках УКТ, что свидетельствует о прыжковой проводимости носителей заряда между примесными состояниями внутри запрещенной зоны в исследованных материалах. Пленки УКТ и композитов PEDOT:PSS-CQDs являются перспективными для применения в качестве стабильных дырочных транспортных слоев в приборах гибкой органической электроники.

Благодарности

Авторы благодарны НИЛ нанотехнологий ЦЭБ ИЭМ ФГБУ „НМИЦ им. В.А. Алмазова“ МР, Санкт-Петербург, Россия, а также Р.С. Крюкову за помощь в синтезе УКТ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Yuan, T. Meng, P. He, Y.X. Shi, Y. Li, X. Li, L. Fan, S. Yang. *J. Mater. Chem. C* **7**, 6820 (2019).
- [2] R. Wang, K.Q. Lu, Z.R. Tang, Y.J. Xu. *J. Mater. Chem. A* **5**, 3717 (2017).
- [3] S.Y. Lim, W. Shen, Z. Gao. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 362 (2015).
- [4] Y.B. Yan, J. Gong, J. Chen, Z.P. Zeng., W. Huang, K.Y. Pu, J.Y. Liu, P. Chen. *Adv. Mater.* **31**, 211808283 (2019).
- [5] X.T. Zheng, A. Ananthanarayanan, K.Q. Luo, P. Chen. *Small* **11**, 1620 (2015).
- [6] M.J. Molaei. *RSC Adv.* **9**, 6460 (2019).
- [7] A.N. Aleshin, A.S. Berestennikov, P.S. Krylov, I.P. Shcherbakov, V.N. Petrov, I.N. Trapeznikova, R.I. Mamalimov, A.K. Khripunov, A.A. Tkachenko. *Synthetic Met.* **199**, 147 (2015).
- [8] S. Paulo, G. Stoica, W. Cambarau, E. Martinez-Ferrero, E. Palomares. *Synthetic Met.* **222**, 17 (2016).

Редактор Ю.Э. Кутаев