

Фотопроводимость пленок органического полимера с добавками наночастиц пористого кремния и ионных полиметиновых красителей

© Н.А. Давиденко[¶], В.А. Скрышевский, А.А. Ищенко*, А.Ю. Карлаш, Е.В. Мокринская

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
01601 МСП Киев, Украина

* Институт органической химии Национальной академии наук Украины,
02094 Киев, Украина

(Получена 9 июня 2008 г. Принята к печати 18 сентября 2008 г.)

Изучены особенности электро- и фотопроводимости пленок поливинилбутирала, содержащих наночастицы пористого кремния, а также аналогичных пленок с добавками катионного и анионного полиметиновых красителей. Сенсибилизация фотоэффекта красителями различной ионности в пленках поясняется возможностью фотогенерации дырок и электронов из молекул красителей и собственной биполярной проводимостью наночастиц пористого кремния. Предполагается, что электронная проводимость в наночастицах пористого кремния больше по сравнению с дырочной проводимостью.

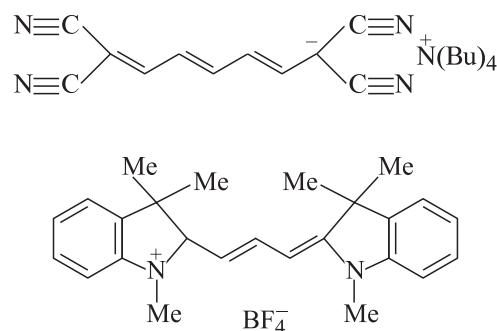
PACS: 71.20.Rv, 71.23.Cq, 72.40.tw, 73.63.-b

Введение

Для изготовления фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии и электролюминесцентных устройств перспективным направлением является использование светочувствительных пленок полимерных композитов (ППК) на основе органических полимеров с добавками частиц, содержащих атомы кремния [1]. Кремний может быть введен механическим способом или химическим присоединением в основную цепь полимера. Известно, что пористый кремний (*por-Si*) отличается высокой химической активностью, причем химический состав приповерхностной области можно изменять в процессе обработки (термический отжиг, УФ-облучение и т.д.). Варьируя размеры наночастиц, можно изменять ширину запрещенной зоны, подвижность электронов и дырок в нанокремнии. Однако до настоящего времени не были проведены исследования электро- и фотопроводящих свойств ППК с добавками наночастиц *por-Si*, что весьма важно для разработки новых фотопроводящих сред на основе ППК. Кроме того, не установлен механизм фотогенерации, транспорта и тип носителей неравновесных зарядов в таких ППК. В качестве центров фотогенерации дырок и электронов в ППК могут быть использованы полиметиновые красители [2], химическое строение которых в ряде случаев обеспечивает высокую фотопроводимость ППК с собственной дырочной или электронной проводимостью [3]. Поэтому цель настоящей работы — исследование электро- и фотопроводящих свойств ППК на основе электронейтрального полимера с добавками *por-Si*, анионного и катионного полиметинового красителя.

Образцы для исследований были изготовлены в виде структур со свободной поверхностью ППК: стеклянная подложка—ППК, и сэндвич-структур: стеклянная подложка—электропроводящий слой SnO₂:

In₂O₃—ППК—Ag. Для приготовления ППК использовали поливинилбутираль (PVB) с добавками 20 масс% *por-Si*, а также 1 масс% анионного (Dye1) или катионного (Dye2) полиметиновых красителей, первый из которых способен к фотогенерации электронов, а второй — дырок [3–5]:



Частицы *por-Si* были получены методом механического перетирания пористого кремния, изготовленного при помощи электрохимического травления пластины слабо легированного *p*-кремния. Для приготовления ППК использован раствор кремниевой пудры в этаноле (концентрация 5 мг/мл). ППК приготавливали путем полива спиртовых растворов *por-Si* без добавок красителей или с добавками красителей на стеклянные подложки с электропроводящим слоем SnO₂·In₂O₃, высушивания при комнатной температуре в течение 2 ч и далее — при температуре +75°C в течение 4 ч. Толщина ППК составляла 2–3 мкм и ее измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. Для формирования верхнего электрода Ag была использована серебряная паста. Измеряли спектры оптической плотности (*D*) и интенсивности (*I_{PL}*) фотолюминесценции, плотность тока электропроводности (*j_d*) и фототока (*j_{ph}*). Кинетику тока регистрировали с помощью запоминающего осциллографа. Для измерений спектров фотолюминесценции образцы облучали светом импульсного азотного лазера

[¶] E-mail: daviden@ukrpack.net

с $\lambda = 337.5$ нм и мощностью в импульсе 20 мВт. Спектры фотолюминесценции измеряли в диапазоне длин волн $\lambda = 350-750$ нм. Для измерений тока фотопроводимости образцы облучали светом лампы накаливания с использованием светофильтра с полосой пропускания света в области длин волн $\lambda > 530$ нм. Интенсивность излучения падающего света 30 Вт/м^2 . Облучение проводили со стороны электропроводящего слоя $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$. Для температурных измерений токов проводимости был использован термостат с оптическим окном. Температуру (T) и напряженность (E) внешнего электрического поля изменяли соответственно в диапазоне $270-360 \text{ К}$ и $2 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^8 \text{ В/м}$.

В видимой области света пленки PVB без добавок *por*-Si и с ними характеризуются малым поглощением для $\lambda > 400$ нм. В спектрах поглощения ППК с 1 масс% Dye1 и Dye2 наблюдается широкая двугорбая полоса, соответствующая длинноволновому электронно- $\pi\pi^*$ переходу красителей (рис. 1) [3]. При введении в эту композицию *por*-Si полоса поглощения резко сужается. В спектрах фотолюминесценции образцов ППК с *por*-Si и добавкой красителя Dye1, Dye2 наблюдается только длинноволновая полоса излучения молекул красителя (рис. 1), которая есть и в аналогичных ППК без *por*-Si. Следовательно, частицы *por*-Si слабо влияют на спектрально-люминесцентные свойства красителей, но красители Dye1, Dye2 можно рассматривать как сенсибилизаторы фотолюминесценции и фотопроводимости ППК с добавками *por*-Si. Последнее следует из результатов измерений j_d и j_{ph} .

В образцах с пленками PVB без каких-либо добавок $j_d < 10^{-6} \text{ А/м}^2$, а фототок в исследуемом диапазоне λ не наблюдается. В образцах ППК с *por*-Si величина j_d увеличивается на несколько порядков. В двойных логарифмических координатах графики зависимости j_d от E линейны (рис. 2) с тангенсом угла наклона m_d . Это позволяет представить указанную зависимость функцией вида $j_d \propto E^{m_d}$, используемую для анализа токов, ограниченных объемным зарядом, в полупроводниковых

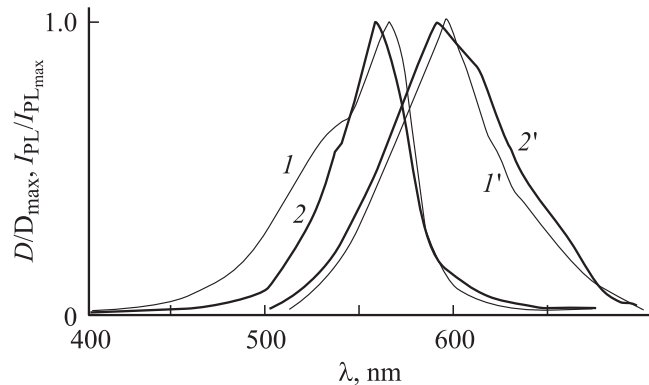


Рис. 1. Спектры поглощения (1, 2) и фотолюминесценции (1', 2') ППК PVB + 20 масс% *por*-Si + 1 масс% Dye1 (1, 1'), PVB + 20 масс% *por*-Si + 1 масс% Dye2 (2, 2').

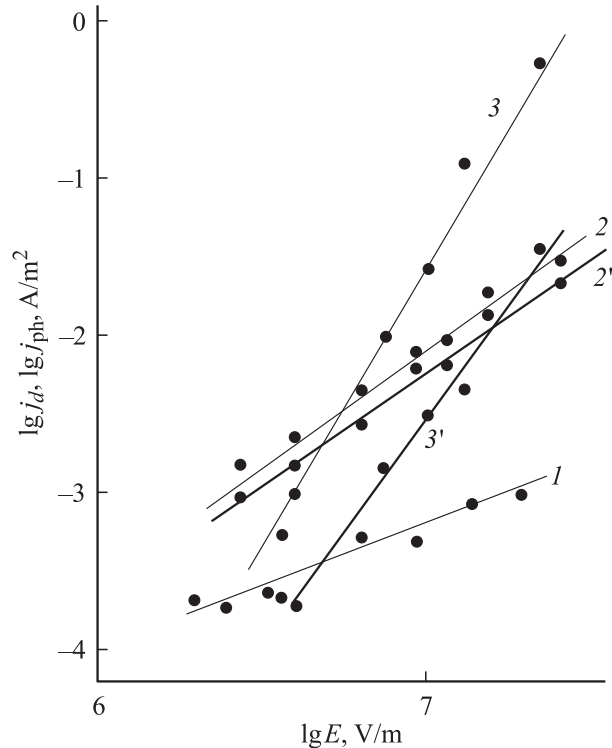


Рис. 2. Зависимости $\lg j_d - \lg E$ (1, 2, 3) и $\lg j_{ph} - \lg E$ (2', 3') в образцах с ППК PVB + 20 масс% *por*-Si (1), PVB + 20 масс% *por*-Si + 1 масс% Dye1 (2, 2'), PVB + 20 масс% *por*-Si + 1 масс% Dye2 (3, 3'). $T = 293 \text{ К}$.

материалах [6]. В таблице представлены значения m_d для образцов ППК с *por*-Si без добавок красителей и с ними. При увеличении T величина m_d мало изменяется. Графики зависимости j_d от T , представленные в координатах Аррениуса, можно аппроксимировать прямыми линиями (рис. 3). Величина j_d и рассчитанные значения энергии активации (W_d) токов электропроводимости возрастают при введении в состав ППК красителей Dye1 и Dye2. Величина W_d слабо зависит от E . В образцах ППК с добавками Dye1 и Dye2 обнаружено изменение тока проводимости под действием света. После начала облучения светом ток увеличивается, а после выключения света ток восстанавливается. Кинетика изменения тока под действием света и j_{ph} не зависят от полярности электрического напряжения, а зависимость j_{ph} от E можно представить степенной функцией $j_{ph} \propto E^{m_{ph}}$, где показатель степени $m_{ph} > 1$ (см. таблицу, рис. 2). Графики зависимости j_{ph} от T , представленные в координатах Аррениуса, можно описать прямыми линиями и определить энергию активации (W_{ph}) фототока (см. таблицу, рис. 3).

Отметим основные особенности электро- и фотопроводимости исследованных ППК:

- при введении Dye1 и Dye2 в ППК с *por*-Si происходит увеличение плотности тока электропроводности и появляется эффект фотопроводимости в области поглощения красителей;

Основные электро- и фотофизические характеристики пленок PVB + 20 масс% *por*-Si и с добавками 1 масс%. Dye1, Dye2

ППК	m_d	m_{ph}	W_d , эВ	W_{ph} , эВ
PVB + 20 масс% <i>por</i> -Si	0.8 ± 0.1	—	0.24 ± 0.03	—
PVB + 20 масс% <i>por</i> -Si + Dye1	1.4 ± 0.1	1.3 ± 0.1	0.61 ± 0.05	0.60 ± 0.05
PVB + 20 масс% <i>por</i> -Si + Dye2	3.8 ± 0.1	3.1 ± 0.1	1.22 ± 0.05	1.07 ± 0.05

— плотность тока фотопроводимости и отношение j_{ph}/j_d больше в случае анионного красителя Dye1 по сравнению со случаем катионного красителя Dye2;

— значения m_d и m_{ph} , а также W_d и W_{ph} возрастают при введении в ППК с *por*-Si красителей Dye1 и Dye2;

— величина W_d и W_{ph} не зависит от E .

Согласно ранее принятым модельным представлениям о фотогенерации и транспорте носителей заряда в ППК [3], можно считать, что ППК PVB + 20 масс% *por*-Si + 1 масс% Dye1 ток фотопроводимости обеспечивается подвижными электронами, а в ППК PVB + 20 масс% *por*-Si + 1 масс% Dye2 — подвижными дырками. Это означает, что *por*-Si способен к транспорту как неравновесных электронов, так и дырок. Достаточно низкие значения W_d в ППК PVB + 20 масс% *por*-Si коррелируют с известными результатами для ППК с добавками наночастиц Fe₂O₃ CdS [7,9] и поясняются энергетическими барьерами на границах раздела частиц неорганического полупроводника и органического полимерного связующего. Увеличение W_d и W_{ph} в результате введения в состав ППК ионных красителей

может быть связано с тем, что в полимерном связующем (PVB) появляются дополнительные кулоновские центры, а именно — неокрашенные противоионы. Такие центры, с одной стороны, должны приводить к увеличению энергии активации токов проводимости и к ее уменьшению с возрастанием E (эффект Пула–Френкеля, Онзагера). Но в наших экспериментах не обнаружено уменьшение W_d и W_{ph} при увеличении E . С другой стороны, при введении в ППК красителей может возрастать роль объемного заряда на процессы транспорта. Последнее подтверждается ростом значений m_d и m_{ph} . Поэтому можно предположить, что введение полиметиновых красителей в ППК с *por*-Si не только способствует увеличению эффективности термо- и фотогенерации носителей заряда, но и является причиной образования большого объемного заряда.

Проведенные экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что *por*-Si в пленках на основе PVB обладают электронной и дырочной проводимостью. Введение в эти пленки добавок Dye1 и Dye2 увеличивает электро- и фотопроводимость, причем фотопроводимость больше для анионного красителя. Последнее означает, что *por*-Si имеют большую склонность к транспорту электронов, чем дырок. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых светочувствительных материалов для использования в фотоэлектрических преобразователях солнечной энергии и электролюминесцентных устройствах отображения оптической информации.

Список литературы

- [1] А.Н. Алешин, Е.Л. Александрова, И.П. Щербаков. ФТТ, **50** (5), 931 (2008).
- [2] А.А. Ищенко. *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей* (Киев, Наук. думка, 1994).
- [3] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, Н.Г. Кувшинский. *Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей* (Киев, Наук. думка, 2005).
- [4] Н.А. Давиденко, С.Л. Студзинский, Л.С. Тонкопиева, А.А. Ищенко, Н.Г. Спицына, А.С. Лобач. Теорет. и эксперим. химия, **43** (6), 354 (2007).
- [5] Н.А. Давиденко, В.Н. Козозей, А.А. Ищенко, А.А. Безнищенко, В.Г. Маханькова, Н.Г. Спицына, А.С. Лобач, И.И. Давиденко, А.Н. Попенака. ФТП, **41** (6), 654 (2007).
- [6] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).

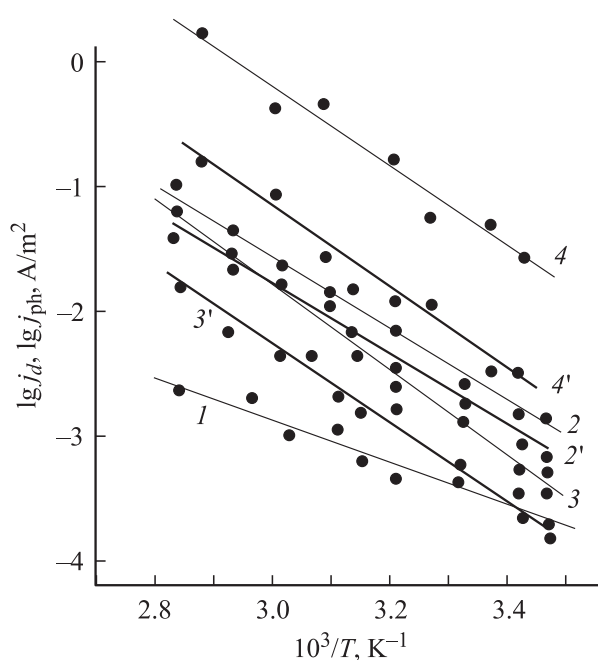


Рис. 3. Зависимости $\lg j_d - T^{-1}$ (1, 2, 3) и $\lg j_{ph} - T^{-1}$ (2', 3', 4') в образцах с ППК PVB + 20 масс% *por*-Si (1), PVB + 20 масс% *por*-Si + 1 масс% Dye1 (2, 2'), PVB + 20 масс% *por*-Si + 1 масс% Dye2 (3, 3', 4, 4'). $E = 3 \cdot 10^6$ В/м (1, 2, 2', 3, 3'), $1.1 \cdot 10^7$ В/м (4, 4').

- [7] Н.А. Давиденко, Ю.П. Гетьманчук, М.А. Заболотный, Т.Г. Заболотная, Л.П. Линей, Е.В. Мокринская, В.А. Павлов, С.Л. Студзинский, Н.Г. Чуприна. *Химия высоких энергий*, **40** (6), 410 (2006).
- [8] Ю.П. Гетьманчук, И.И. Давиденко, Н.А. Давиденко, Е.В. Мокринская, Д.Д. Мысык, Р.Д. Мысык. *Теорет. и эксперим. химия*, **40** (1), 7 (2004).

Редактор Л.В. Беляков

Photoconductivity of the films of organic polymer doped with nanoparticles of porous silicon with ionic polymethine dyes

N.A. Davidenko, V.A. Skryshevsky, A.A. Ishchenko, A.Yu. Karlash, E.V. Mokrinskaya*

Kiev Taras Shevchenko National University,
01601 Kiev, Ukraine

* Institute of Organic Chemistry
National Academy of Sciences of Ukraine,
02094 Kiev, Ukraine

Abstract Features of electric and photoconductivity of the films of polyvinylbutyral containing porous silicon as well as the similar films doped with cationic and anionic polymethine dyes are investigated. Sensitization of photoconducting effect by the dyes of different polarity is explained by possibility of holes and electron photogeneration from the dyes molecules and by self-conductance of the nanoparticles of porous silicon in the films. It is supposed that electronic conductivity in the nanoparticles of porous silicon exceeds the holes conductivity.