

Эффективное управление фотоэлектрическими свойствами полиимидов, содержащих трифениламин

© Л.П. Казакова[†], Е.Л. Александрова*, А.В. Чернышев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Всероссийский научный центр "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова",
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 9 ноября 2000 г. Принята к печати 15 ноября 2000 г.)

Проведено исследование фотопроводимости, квантового выхода фотогенерации и дрейфовой подвижности носителей заряда в интервале электрических полей $F = (0.1-10) \cdot 10^5$ В/см в тонких пленках органических полупроводников на основе полиимидов, несенсибилизированных и сенсибилизированных красителем. Установлено, что введение красителя приводит к значительному увеличению фотопроводимости (на 2–3 порядка) и дрейфовой подвижности дырок и электронов. Особенно существенно возрастает подвижность электронов, достигая значений $\sim 10^{-3}$ см²/(В·с) при комнатной температуре и $F \approx 10^4$ В/см.

Несмотря на успехи, достигнутые в создании светодиодов на основе органических полимерных полупроводников, продолжается поиск новых материалов этого типа с высокой термической стабильностью для использования их как в качестве излучающего, так и в качестве транспортного слоев. При этом выбор материалов, обладающих высокими подвижностями электронов и дырок, не достаточно широк. В связи с этим является актуальным поиск способов управления подвижностью носителей заряда в органических полимерах. Большой интерес проявляется также к поиску материалов, обладающих значительной фоточувствительностью.

В данной работе исследована дрейфовая подвижность, фотопроводимость и квантовый выход фотогенерации носителей заряда в тонких слоях органических материалов на основе полиимидов (ПИ). В качестве донорного фрагмента мономерного звена полиимида использовались молекулы трифениламина (ТФА) [1]. С целью сенсибилизации применялся краситель трифенилметанового класса — малахитовый зеленый (МЗ) в концентрации 1%, с максимумом спектральной чувствительности на длине волны 647 нм. Слои ПИ наносили методом "висящего мениска" или центрифугированием из 6.5-процентного раствора в тетрагидрофуране на стеклянные подложки с прозрачным проводящим покрытием из In_2O_3 и SnO_2 , который служил нижним электродом. Толщина слоев составляла $L = 0.2-3$ мкм.

Для исследования дрейфовой подвижности использовались образцы, имеющие структуру типа "сэндвич". Исследования проводились методом измерения времени пролета [2,3]. В качестве верхнего электрода служила полупрозрачная пленка алюминия, напыленная на слой ПИ в вакууме. Избыточная концентрация носителей заряда в образце создавалась импульсом излучения с длиной волны 0.337 мкм и длительностью ~ 8 нс, получаемым от азотного лазера ЛГИ-21. К образцам прикладывалось импульсное напряжение длительностью ~ 1 мс. В зависимости от полярности приложенного напряжения

в образце двигались электроны или дырки. Измерения проводились в условиях дрейфа малого заряда в интервале электрического поля $F = (0.1-2) \cdot 10^5$ В/см.

Измерения квантового выхода фотогенерации выполнены по методике [4] в электрофотографическом режиме в области максимальной фоточувствительности при $F = (1-10) \cdot 10^5$ В/см. При измерении фотопроводимости в качестве второго электрода использовалась ртутная капля.

Проведенные исследования показали, что введение сенсибилизатора приводило к уменьшению сопротивления образцов на 2 порядка (от $\sim 10^9$ до $\sim 10^7$ Ом при площади верхнего электрода $(3-5) \cdot 10^{-2}$ см²). Как видно из рис. 1, в результате сенсибилизации красителем фотопроводимость слоев ПИ возрастала на 2–3 порядка. При этом абсолютная величина квантового выхода фотогенерации η изменялась не более чем на порядок и при полях $F \approx 10^6$ В/см достигала значений $\sim 10^{-1}$.

В результате исследования дрейфовой подвижности было установлено, что в пленках без красителя наблюдался дрейф только дырок, а в пленках с красителем

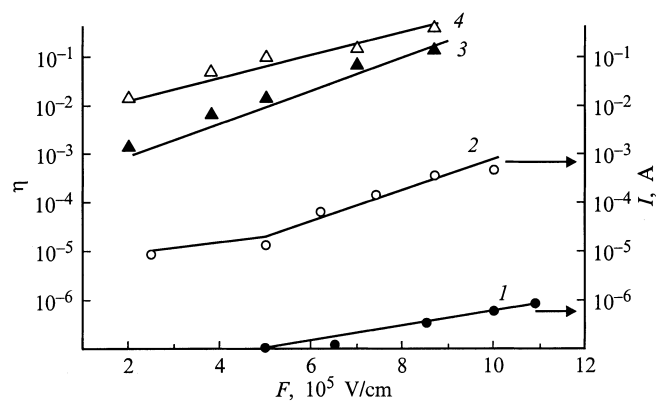


Рис. 1. Зависимости фототока (1, 2) и квантового выхода фотогенерации (3, 4) от напряженности электрического поля в пленках полиимидов с трифениламином без красителя (1, 3) и с красителем малахитовый зеленый (2, 4).

[†] E-mail: kazakova@pop.ioffe.rssi.ru

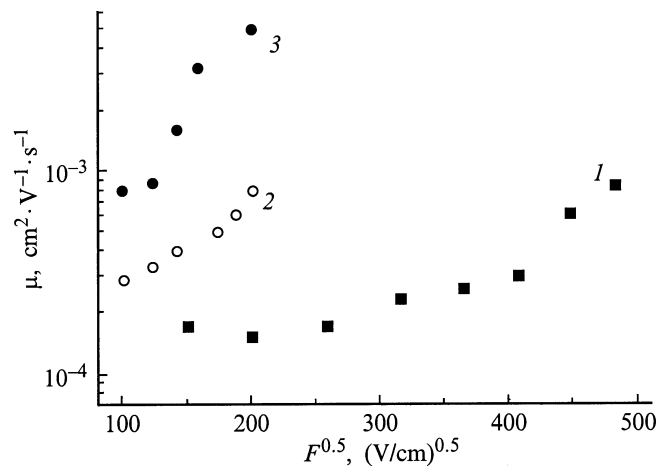


Рис. 2. Зависимости дрейфовой подвижности дырок (1, 2) и электронов (3) от напряженности электрического поля в пленках полиимидов с трифениламином без красителя (1) и с красителем малахитовый зеленый (2, 3); $T \approx 300$ К.

подвижными носителями заряда были как дырки, так и электроны. Значение дрейфовой подвижности определялось из времени пролета носителей заряда через образец (t_T) по формуле: $\mu = L/t_T F$. Время t_T находилось из осциллограмм переходного фототока $I(t)$, соответствующих дрейфу электронов или дырок. На осциллограммах $I(t)$, полученных как в пленках без красителя, так и при наличии в них красителя, наблюдался участок постоянного тока — «плато», за которым следовал постепенный спад тока во времени. По моменту времени, соответствующему переходу от участка «плато» к дальнейшему спаду $I(t)$, определялось время t_T .

Следует отметить, что наличие участка «плато» на кривых $I(t)$ свидетельствует о недисперсионном характере переноса. В то же время продолжительный спад тока при $t > t_T$ указывает на сильное пространственное размытие пакета носителей заряда, что характерно для дисперсионного переноса. Подобный вид зависимостей $I(t)$ наблюдался ранее в ряде халькогенидных стеклообразных полупроводников [3,5]. Для их объяснения использовались представления об особенностях энергетического спектра локализованных состояний, контролирующих дрейфовую подвижность [6], или предполагалось наличие распределения носителей заряда по подвижностям, обусловленным существованием неоднородностей в пленках [7]. Вполне вероятно, что в исследованных пленках также имеются неоднородности, возникновение которых может быть связано с особенностями технологии их приготовления, предусматривающей, например, прогрев образцов для удаления растворителя.

Проведенные исследования показали, что введение сенсibilизатора приводило к увеличению дрейфовой подвижности как дырок, так и электронов (рис. 2). Особенно сильно возрастала подвижность электронов. При комнатной температуре и напряженности электрического поля $F = 2 \cdot 10^4$ В/см значение дрейфо-

вой подвижности дырок в несенсибилизированных пленках ПИ было около $1.5 \cdot 10^{-4}$ см²/(В·с), а в сенсибилизированных пленках величина дрейфовой подвижности электронов и дырок составляла $\sim 1.6 \cdot 10^{-3}$ см²/(В·с) и $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ см²/(В·с) соответственно. С увеличением электрического поля дрейфовая подвижность носителей заряда возрастала. На рис. 2 приведены зависимости дрейфовой подвижности от напряженности электрического поля в координатах $\lg \mu = f(F^{0.5})$, полученные в исследованных пленках для дырок (кривые 1, 2) и электронов (кривая 3). Из рисунка видно, что зависимость $\mu(F)$ оказывается более сильной в сенсибилизированных образцах. При аппроксимации установленной в пленках без красителя зависимости $\mu(F)$ в область электрических полей $F > 10^5$ В/см законом Пула–Френкеля было получено значение коэффициента $\beta = 3.5 \cdot 10^{-4}$ эВ/(В/см)^{-0.5}, практически совпадающее с характерным для ПИ на основе антрацена [8]. Однако величины дрейфовых подвижностей носителей заряда в этих материалах были значительно ниже (примерно на 2–3 порядка) по сравнению с полученными нами в ПИ с ТФА. Как известно [9], мономерные звенья ПИ представляют собой донорно-акцепторные комплексы. В качестве донорного фрагмента в данном случае проявляются молекулы ТФА, обладающие наиболее низкими среди ароматических соединений потенциалами ионизации $I_D = 6.9$ эВ [10], а в качестве акцепторных — димидные фрагменты (-O-) с энергиями сродства к электрону $A_A = 1.12$ эВ [9]. При введении красителя МЗ дополнительно появляются акцепторные фрагменты ClO_4^- с $A_A = 1.6$ эВ и донорные — с $I_D = 6.7$ эВ [10]. Тот факт, что в ПИ с ТФА установлены более высокие значения дрейфовой подвижности, чем в ПИ на основе антрацена [8], согласуется с данными, полученными в работе [9], которые свидетельствуют об улучшении транспортных характеристик при добавлении ТФА в ПИ. Так как подвижность носителей заряда в ПИ может быть обусловлена прыжками по донорным и акцепторным фрагментам молекул, то вполне возможно, что появление дополнительных донорных и акцепторных фрагментов при введении красителя МЗ в ПИ приводит к увеличению вероятности прыжка и, следовательно, к возрастанию дрейфовой подвижности электронов и дырок.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено:

- значение дрейфовой подвижности дырок в пленках полиимидов с трифениламином составляет $\sim 10^{-4}$ см²/(В·с) в электрическом поле $F \approx 10^4$ В/см и температуре $T \approx 300$ К;
- сенсибилизация пленок красителем малахитовый зеленый приводит к увеличению дрейфовой подвижности носителей заряда обоих знаков и особенно существенно влияет на подвижность электронов, которая достигает значения $\sim 10^{-3}$ см²/(В·с) при $F \approx 10^4$ В/см и $T \approx 300$ К;
- при сенсибилизации фотопроводимость и электропроводность пленок возрастают на 2 порядка.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение красителя позволяет эффективно управлять электрическими свойствами, что приводит к улучшению транспортных и фотоэлектрических свойств полимеров на основе полиимидов. Это указывает на перспективность использования их в качестве транспортных слоев полимерных светочувствительных и светоизлучающих приборов.

Авторы выражают благодарность Н.А. Василенко и Б.В. Котову за предоставление образцов ПИ, К.Д. Цэндину за полезное обсуждение результатов, Э.А. Лебедеву за поддержку работы, Е.К. Кузнецовой и П.С. Яковлеву за помощь при проведении эксперимента.

Список литературы

- [1] Н.А. Василенко, Г.А. Рыбалко, Б.В. Котов. *Тез. докл. III Всес. конф. "Бессеребряные и необычные фотографические процессы. Электрофотография"* (Вильнюс, 1980) с. 59.
- [2] W.E. Spear. *J. Non-Cryst. Sol.*, **1**, 197 (1969).
- [3] Л.П. Казакова, Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев, С.А. Таурайтене. *ФТП*, **21**, 274 (1987).
- [4] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **64** (5), 1047 (1988).
- [5] Э.А. Лебедев, Л.П. Казакова. В кн.: *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина (СПб., Наука, 1996) гл. 4, с. 141.
- [6] В.И. Архипов, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, А.И. Руденко. *ФТП*, **21** (4), 724 (1987).
- [7] В.И. Архипов, Э.А. Лебедев, А.И. Руденко. *ФТП*, **15** (4), 712 (1981).
- [8] А.Р. Тамеев, В.И. Берендяев, А.А. Козлов, А.В. Ванников, Б.В. Котов. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **42** (2), 3842 (1997).
- [9] Б.М. Румянцев, В.И. Берендяев, Н.А. Василенко, Б.В. Котов. *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, **39** (4), 720 (1997).
- [10] Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев. *Энергии разрыва химической связи, потенциалы ионизации и сродство к электрону* (М., Наука, 1974).

Редактор Т.А. Полянская

Effective control of photoelectric properties of polyimides containing trephenylamine

L.P. Kazakova, E.L. Aleksandrova*, A.V. Chernyshev

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
* All-Russian Research Center
"S.I. Vavilov State Optical Institute",
199034 St. Petersburg, Russia

Abstract The photoconductivity, the quantum efficiency of photogeneration and the charge carrier drift mobility have been investigated in the range of electric field $F = (0.1-10) \cdot 10^5$ V/cm in thin films of organic semiconductors based on polyimides both nonsensitized and sensitized with dye. It was established that the dye addition results in a considerable increase in the photoconductivity (by 2–3 orders of magnitude) and the drift mobility of holes and electrons. The drift mobility of electrons increases more significantly when reaching $\sim 10^{-3}$ cm²/V·s at room temperature and $F \sim 10^4$ V/cm.