

06.3;07;12

К вопросу об увеличении подвижности носителей заряда в органических сопряженных структурах, сенсibilизированных фуллеренами

© М.М. Михайлова, М.М. Косырева, Н.В. Каманина

С.-Петербургский государственный технический университет
С.-Петербургский государственный электротехнический университет
Федеральное государственное унитарное предприятие
„Всероссийский научный центр
Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“
E-mail: kamanin@ffm.ioffe.rssi.ru (Dr. Natalie V. Kamanina)

Поступило в Редакцию 4 декабря 2001 г.

Исследовано влияние фуллеренов C_{60} и C_{70} на изменение подвижности носителей заряда в органических сопряженных системах. Установлено десятикратное увеличение подвижности в фуллереносодержащих пленках фотопроводящих полиимидов. На примере указанных структур рассмотрена корреляция между изменением спектральных и фотопроводящих свойств.

Фоточувствительные среды на основе сопряженных органических структур в настоящее время заняли достойное место среди широкого класса светоправляемых систем, используемых для создания устройств записи, хранения и преобразования оптической информации — электро- и светоправляемых пространственно-временных модуляторов света, в том числе жидкокристаллических. Это связано с высоким разрешением и чувствительностью органических фотослоев [1].

Большое внимание исследователей, работающих в этой области, привлекают гетероциклические полимеры, в частности полиимиды. Это обусловлено обнаруженным для этих веществ удачным сочетанием фотоэлектрических и физико-химических характеристик. Однако данные вещества обладают низкой подвижностью носителей заряда, что проявляется в существенных особенностях электропроводности указанных систем и является одной из причин ограничения быстродействия жидкокристаллических пространственно-временных модуляторов

света на их основе. Таким образом, изучение процессов, связанных с возможным увеличением подвижности носителей заряда в данных средах, является актуальным как с точки зрения фундаментального исследования светопроводящих органических структур, так и в связи с их широким использованием в системах обработки оптической информации [2], где требуется эффективное улучшение одного из параметров без существенного ухудшения ряда других характеристик, скажем, повышение быстродействия при условии сохранения высокой чувствительности и разрешающей способности.

В данной работе изучается процесс увеличения подвижности носителей заряда при условии введения фуллеренов в такие органические сопряженные структуры, как полиимиды 6В [3]. Установлена корреляция между изменениями фотопроводящих и спектральных свойств данных fotocувствительных молекул при их сенсibilизации фуллеренами C_{60} и C_{70} .

Тонкие пленки исследуемых систем были получены из 3–6.5%-ных растворов данных fotocувствительных молекул в тетрахлорэтаноле или хлороформе путем полива в центрифуге. В качестве сенсibilизаторов применялись фуллерены C_{60} и C_{70} . Концентрация фуллеренов варьировалась от 0.1 до 2.5 wt.% по отношению к fotocувствительной компоненте. Толщина пленок была 2–4 μm . Заметим, что выбранный растворитель, тетрахлорэтан, обладает высокой растворимостью как для исследуемых веществ, так и для фуллеренов [4], что позволяло получать достаточно однородные пленки с высокой лазерной прочностью. Пленки наносились на стеклянные подложки с предварительно напыленными прозрачными проводящими покрытиями, в качестве верхнего электрода служили золотые контакты. Напряжение смещения, прикладываемое к fotocувствительным слоям, составляло диапазон значений 5–70 В. Вольт-амперные характеристики снимались при изменении концентрации вводимой фуллереновой добавки и варьировании интенсивностью засветки. Изучалась также спектральная зависимость фотопроводимости вплоть до ближнего ИК диапазона. Спектры поглощения были измерены на спектрометре SPEX 1403.

Основные результаты исследований представлены в таблице и на рис. 1–4. В таблице даны прямые экспериментальные данные измерения вольт-амперных характеристик образцов, чистых и сенсibilизированных фуллереном C_{70} . На рис. 1 показано рассчитанное (по данным измерений вольт-амперных характеристик) относительное увеличение

Вольт-амперные характеристики тонких пленок фоточувствительного полиимида 6В (чистого и сенсibilизированного фуллереном C₇₀).

Напряжение смещения, V	Ток, А			
	Чистый полиимид		Полиимид + 0.2 wt.% C ₇₀	
	темновой	световой	темновой	световой
0	5.00×10^{-14}	2.77×10^{-12}	2.50×10^{-13}	4.33×10^{-12}
5	2.40×10^{-13}	2.98×10^{-11}	1.80×10^{-12}	5.00×10^{-11}
10	3.97×10^{-13}	6.96×10^{-11}	7.6×10^{-12}	1.10×10^{-10}
15	5.05×10^{-13}	1.01×10^{-10}	1.70×10^{-11}	2.30×10^{-10}
20	6.65×10^{-13}	1.44×10^{-10}	2.50×10^{-11}	3.70×10^{-10}
30	9.72×10^{-13}	2.50×10^{-10}	5.30×10^{-11}	8.00×10^{-10}
40	1.19×10^{-12}	3.80×10^{-10}	9.00×10^{-11}	1.40×10^{-9}
50	1.53×10^{-12}	5.70×10^{-10}	1.50×10^{-10}	2.40×10^{-9}
60	1.70×10^{-12}	7.01×10^{-10}	2.15×10^{-10}	3.90×10^{-9}
70	2.00×10^{-12}	8.60×10^{-10}	2.90×10^{-10}	6.20×10^{-9}

подвижности фуллеренсодержащих тонких пленок полиимида 6В по отношению к несенсibilизированным образцам в зависимости от напряжения смещения: в темновом состоянии (1) и при засветке лампой накаливания (2). Сенсibilизация осуществлялась фуллереном C₇₀ (0.2 wt.%). На вставке представлено относительное увеличение фотопроводимости в зависимости от концентрации фуллеренов при засветке образцов лампой-вспышкой с энергией 36 J и длительности засветки 1/2000 с. Напряжение смещения в последнем случае было 10 В.

Заметим, что при рассмотрении фотопроводимости органических структур указанного состава акцент был сделан на определяющую роль подвижности, а не на концентрации носителей заряда по следующим причинам. Известно, что для ряда органических сопряженных структур, в том числе полиимидов [1,5], энергия активации проводимости совпадает с энергией активации подвижности и в двойном логарифмическом масштабе значения проводимости и подвижности для одинаковых значений температуры и напряженности электрического поля ложатся на одну прямую, идущую под углом 45 градусов по отношению к осям координат. Неизменность угла наклона зависимости $\lg \sigma = f(\lg \mu)$ говорит о неизменности концентрации носителей заряда и показывает, что изменение проводимости σ с изменением темпера-

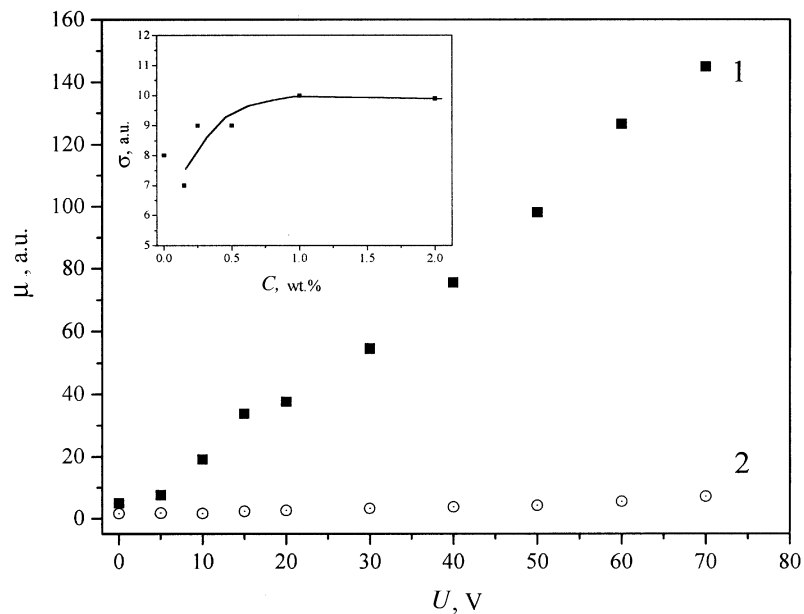


Рис. 1. Относительное увеличение подвижности фуллеренсодержащих тонких пленок полиимида 6В по отношению к несенсибилизированным образцам в зависимости от напряжения смещения: в темновом состоянии (1) и при засветке лампой накаливания (2). На вставке: относительное увеличение фотопроводимости в зависимости от концентрации фуллеренов при засветке образцов лампой-вспышкой с энергией 36 J и длительности засветки 1/2000 с. Напряжение смещения ~ 10 V.

туры и приложенного поля полностью определяются зависимостью от этих параметров подвижности μ . Учитывая сказанное, проанализируем полученные результаты. Используя данные измерений вольт-амперных характеристик чистых и фуллеренсодержащих полиимидных структур и формулу для качественного пересчета, по закону Чайлда-Ленгмюра, из вольт-амперных характеристик подвижности носителей заряда, последняя может быть оценена следующим образом [6]:

$$\mu \approx 10^{13} \frac{Id^3}{\varepsilon V^2}. \quad (1)$$

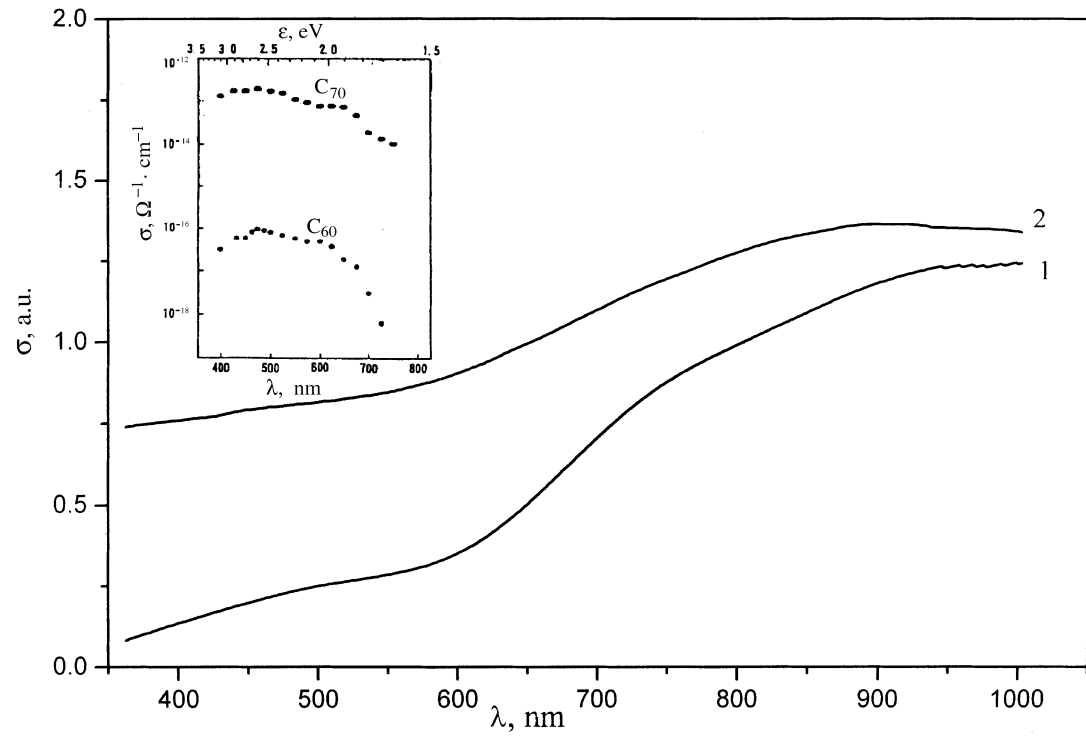


Рис. 2. Спектральная зависимость фотопроводимости для тонких пленок полиимида 6F: чистого (1) и сенсibilизированного фуллереном C₇₀ (2). На вставке: спектральная зависимость фотопроводимости для пленок фуллерена C₆₀ и C₇₀, приведенная по данным работы [11].

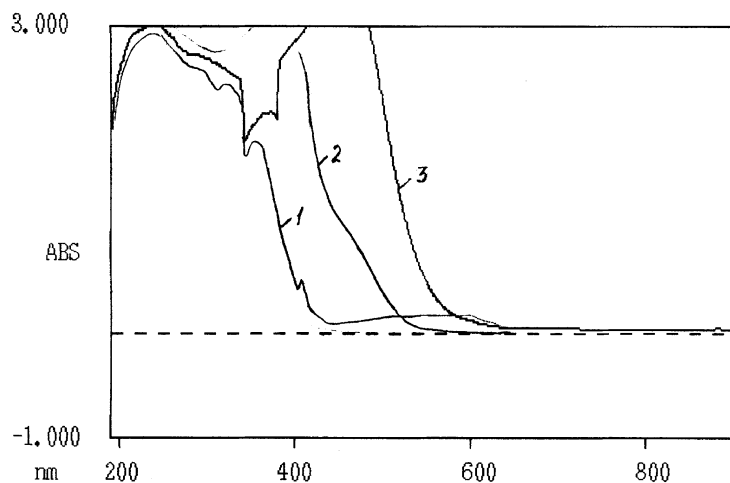


Рис. 3. Спектры поглощения 0.3%-ных растворов полиимида в хлороформе: чистого (2) и sensibilizированного 0.5 wt.% C_{60} (3). Для сравнения приведен спектр поглощения чистого C_{60} (1).

Результаты относительных вычислений, представленных на рис. 1, показывают тенденцию существенного увеличения подвижности, практически на полтора порядка, при увеличении напряжения смещения на образцах от 0 до 70 V. При этом видно, что в темновом состоянии данные закономерности более существенны, чем при засветке образцов маломощным световым сигналом. Рост фотопроводимости, а следуя приведенным рассуждениям, и подвижности носителей заряда происходит при увеличении энергии светового сигнала, что определенно предполагает проявление аналогичного эффекта при тестировании образцов лазерным излучением. Были рассчитаны также абсолютные значения подвижности носителей заряда в sensibilizированных образцах. Абсолютные значения подвижности, рассчитанные для чистых и фуллеренсодержащих структур, показывают десятикратное увеличение данного параметра при проведении фуллереновой sensibilizации. Абсолютная оценка была сделана при значении напряжения 10 V, толщине пленки $d = 2 \mu\text{m}$, диэлектрической проницаемости $\epsilon \sim 3.3$, процентном содержании фуллереновой добавки $\sim 0.2 \text{ wt.}\% C_{70}$ и контактной площадке

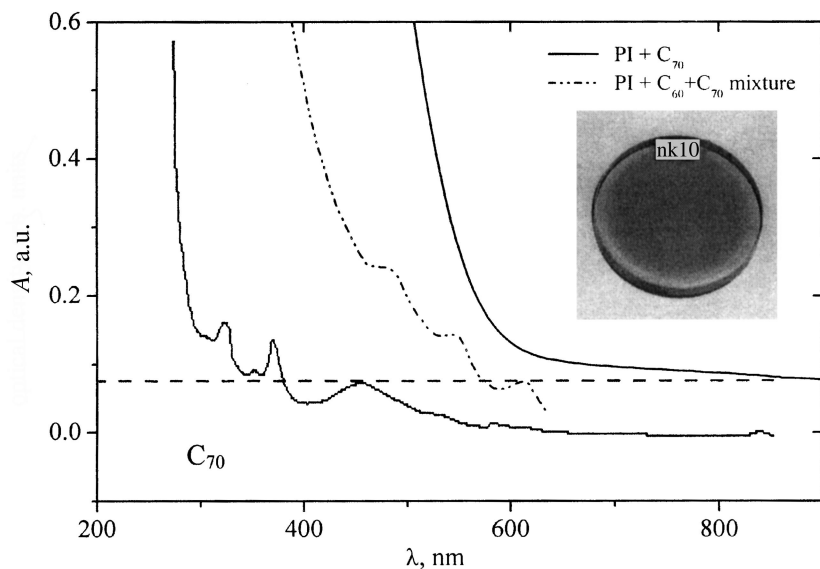


Рис. 4. Спектры поглощения полученных из растворов в тетрахлорэтано пленок сенсibilизированного полиимида 6В. Для сравнения приведен спектр поглощения чистого C_{70} (также получен авторами работы). На вставке показан общий вид образца полиимида, сенсibilизированного C_{70} .

с диаметром верхнего электрода ~ 2 mm. Значение подвижности для сенсibilизированной фуллеренами полиимидной пленки составило $\sim 0.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, в то время как для чистого полиимида эта величина была $\sim 0.17 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, что хорошо согласуется с данными работ [1,7], где показано, что подвижность чистых полиимидных пленок находится в диапазоне значений $\sim 0.5 \cdot 10^{-5} - 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Использованное соотношение (1) для расчета подвижности носителей заряда справедливо при учете токов, ограниченных пространственным зарядом, что соответствует ситуации, характерной для большинства органических структур, в том числе полиимидов, — влиянию ловушек на процессы переноса, но не содержит члена, зависящего от интенсивности засветки. Однако проведенные относительные вычисления, по-видимому, адекватно отражают общую тенденцию изменения подвижности, учитывая отмеченное ранее соответствие между равенством

энергий активации проводимости и подвижности в полиимидах. Отмеченная закономерность не противоречит факту изменения подвижности носителей заряда для другой сопряженной системы: карбазол-фуллерен, исследованной в работе [8].

Проведенный анализ не противоречит процессу комплексообразования в структуре полиимид-фуллерен, рассмотренному в [9,10], а также спектральной зависимости фотопроводимости, представленной на рис. 2 для тонких пленок полиимида 6В, сенсibilизированного фуллереном C_{70} . На вставке к рис. 2 показана спектральная зависимость фотопроводимости для пленок чистых фуллеренов C_{60} и C_{70} по данным работы [11].

Полученные результаты достаточно адекватно согласуются со спектрами поглощения фуллеренсодержащих пленок полиимидов. Действительно, в спектрах поглощения зарегистрированы батохромный сдвиг и увеличение поглощения в видимой области спектра, при этом, заметим, что пик поглощения чистого полиимида лежит в диапазоне 380–400 nm. Данные представлены на рис. 3, где приведен спектр поглощения растворов полиимида в хлороформе. Выше было показано, что изменение подвижности в сенсibilизированных фуллеренами полиимидных пленках составляет, по крайней мере, десятикратное увеличение данного параметра. Известно [5], что для подобных структур изменение подвижности на порядок может приводить к увеличению цепи полисопряжения молекул в 2 раза. Данное обстоятельство не противоречит процессу комплексообразования в полиимидных системах и может быть связано с увеличением длины пути безбарьерного переноса заряда за счет перехода электрона не на внутримолекулярный акцепторный фрагмент полиимидной молекулы, а на фуллерен. Таким образом, в исследуемой системе возможен переход от внутримолекулярного процесса переноса заряда между внутримолекулярным донорным фрагментом (трифениламино) и внутримолекулярным акцептором (диимидом) к межмолекулярному процессу между трифениламино и фуллереновой молекулой, что приводит к батохромному сдвигу в спектрах поглощения. Заметим, что в спектрах поглощения тонких пленок также регистрируются отмеченные закономерности (батохромный сдвиг), однако нам не удалось получить очень тонкие пленки толщиной менее $0.5 \mu\text{m}$, чтобы зарегистрировать отдельные пики поглощения. Общий сдвиг в спектрах в сторону длинных волн в фуллеренсодержащих полиимидных пленках представлен на рис. 4.

В заключение, в работе установлено 10-кратное изменение подвижности носителей заряда в фуллеренсодержащих пленках полиимидов 6В, сенсibilизированных фуллеренами C_{60} и C_{70} . Рассматривается, что данный процесс может быть связан с изменением пути переноса заряда: с внутримолекулярного донора (трифениламина) на фуллереновую молекулу, а не на внутримолекулярный акцепторный фрагмент (диимид). Изучена корреляция между изменениями фотопроводящих и спектральных свойств указанных систем. Отмеченные закономерности коррелируют также с тенденцией изменения нелинейных оптических свойств фоточувствительных полиимидных структур, исследованных ранее в работе [10], при сенсibilизации указанных, сопряженных молекул фуллеренами.

Авторы благодарят Т.И. Васильеву (ВНЦ „ГОИ им. С.И.Вавилова“, С.-Петербург) за напыление прозрачных проводящих покрытий, В.И. Ильину (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург) за напыление золотых контактов на верхнюю поверхность органических фуллеренсодержащих тонких пленок, а также признательны Н.А. Василенко (ГНЦ „НИФХИ им. Л.Я. Карпова“, Москва), Н.М. Шмидт и С.О. Когновицкому (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург) за помощь в работе.

Работа выполнена в ФГУП ВНЦ „ГОИ им. С.И.Вавилова“ в рамках президентской программы „Национальная технологическая база“; исследования частично поддержаны программой „Интеграция“; в исследованиях принимали участие студентка V курса кафедры экспериментальной физики С.-Петербургского технического университета М.М. Михайлова и студентка V курса кафедры физической оптики и оптико-электронных приборов С.-Петербургского электротехнического университета (ЛЭТИ) М.М. Косырева.

Список литературы

- [1] *Mylnikov V.S.* Photoconducting Polymers in Advances in Polymer Science (Springer-Verlag, Berlin). 1991. V. 115. P. 3–88.
- [2] *Katanina N.V., Vasilenko N.A.* // Optical and Quantum Electronics. 1997. V. 29. P. 1–9.
- [3] *Дубенсков П.И., Журавлева Т.С., Ванников А.В., Василенко Н.А., Ламская Е.В., Берендяев В.И.* // Высокомолекул. соед. Сер. А. 1988. Т. XXX. № 6. С. 1211–1217.

- [4] *Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorets D.S.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 3379–3383.
- [5] *Бах Н.А., Ванников А.В., Гришина А.Д.* Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М.: Наука, 1971. 136 с.
- [6] *Gutman F., Lyons L.E.* Organic Semiconductors. New York: J. Wileys & Sons, 1967. 858 p.
- [7] *Sessler G.M., Hahn B., Yoon D.Y.* // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. P. 318–326.
- [8] *Wang Y., Suna A.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 5627–5638.
- [9] *Каманина Н.В., Багров И.В., Белоусова И.М., Жевлаков А.П.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 2001. Т. 65. № 4. С. 484–488.
- [10] *Каманина Н.В.* // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90. № 6. С. 959–963.
- [11] *Hosoya M., Ichimura K., Wang Z.H., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Eklund P.C.* // Physical Review. 1994. B. 49. P. 4981–4986.