

Допирование несопряженного полимера органическим соединением с двумя устойчивыми энергетическими состояниями

© Д.Д. Карамов,¹ А.Н. Лачинов,^{1,2} С.А. Пшеничник,¹ А.А. Лачинов,¹ А.Ф. Галиев,¹ А.Р. Юсупов,² С.Н. Салазкин³

¹ Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,
450075 Уфа, Россия

² Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,
450008 Уфа, Россия

³ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119991 Москва, Россия
e-mail: karamov_danfis@bk.ru

Поступило в Редакцию 8 октября 2020 г.

В окончательной редакции 23 ноября 2020 г.

Принято к публикации 25 ноября 2020 г.

Исследовано влияние допирования низкомолекулярным органическим соединением фенолфталеином несопряженного полимера полидифениленфталида. Известно, что фенолфталеин обладает двумя энергетически устойчивыми состояниями — нейтральным и заряженным, возникающими в результате захвата избыточного электрона. Морфологические особенности полимерных пленок контролировались методом атомно-силовой микроскопии. Анализ вольт-амперных характеристик показал, что увеличение концентрации допанта приводит к увеличению проводимости. Установлен нетривиальный факт связи роста проводимости и подвижности носителей заряда с увеличением концентрации допанта. В то же время наличие допанта не приводит к существенному изменению концентрации носителей заряда.

Ключевые слова: молекулярное допирование, тонкие полимерные пленки, диэлектрики, полимеры, фенолфталеин.

DOI: 10.21883/JTF.2021.05.50702.285-20

Введение

В электропроводящих полимерах часто уровень проводимости задается введением допанта, его концентрацией [1–7]. В качестве допирующих агентов используются как неорганические соединения, так и органические. В последние годы использование низкомолекулярных органических допантов часто применяется для корректировки (тюнинга) электронных состояний полимерной матрицы, позволяющей повышать эффективность транспорта тех или иных носителей заряда в органических гетероструктурах [1–17]. Это особенно характерно при поиске путей повышения эффективности излучательной рекомбинации экситонов в многослойных электролюминесцентных устройствах, включающих в себя большое количество границ раздела разных материалов [9,10]. Как правило, в описанных выше случаях модификации подвергаются органические материалы с делокализованными валентными π -электронами на основе сопряженных соединений [1–7,9,10]. Однако не меньший интерес могут представлять органические соединения с большой шириной запрещенной зоны, к которым относятся несопряженные полимеры [8,11–18]. В таких полимерах отсутствует делокализация π -электронов вдоль полимерной цепи, ограничиваясь пределами мономерного звена. Тем не менее такие органические материалы

представляют большой интерес, так как большой энергетический зазор между верхней занятой и нижней вакантной орбиталью позволяет в больших пределах изменять электронные свойства материала. А в случае электролюминесценции, например, обеспечить дефицитный синий источник света [4,11]. Известны, например, несопряженные полимеры, тонкие субмикронные пленки которых могут изменять свою проводимость в большом интервале значений [15,17]. Не менее интересен выбор органических допантов. Как правило, основной задачей допанта является создание стабильного электронного состояния, приводящего к изменению электронных свойств материала [1]. В то же время не меньший интерес для целей управления процессом генерации и переноса заряда в органической среде могут представлять молекулярные допанты с несколькими энергетически устойчивыми состояниями, переходы между которыми происходят в зависимости от условий взаимодействия с молекулами матрицы [7,18]. В частности, известны соединения типа фенолфталеина, которые могут находиться в двух устойчивых состояниях: нейтральном и заряженном, возникающем в результате взаимодействия с избыточным зарядом среды [19].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния допирования молекулами фенолфталеина на проводимость субмикронных пленок полидифениленфталида.

1. Объекты и методы исследования

В качестве полимерного материала был выбран несопряженный полимер полидифениленфталид (ПДФ), в тонких пленках которого наблюдаются явления зарядовой неустойчивости [15,20], в качестве допирующего соединения — фенолфталеин (ФФ) производства „Alfa Aesar“ (рис. 1, *a, b*). Выбор ФФ был обусловлен тем, что ранее отмечалось заметное влияние присутствия этого соединения в полимерной матрице на пороговые характеристики электронного переключения тонкопленочного материала. Последнее до сих пор не получило необходимого объяснения. В то же время известно, что при взаимодействии с избыточным электроном структура ФФ может перейти в π -сопряженное состояние. Предполагалось, что концентрацией избыточных электронов можно будет управлять путем изменения уровня инжекции носителей заряда в полимерную пленку. Тем самым инициировать такой переход внутри полимерной матрицы, влияя на ее проводимость.

Структура образца представляла собой систему металл/полимер/металл (рис. 1, *c*). Металлические электроды были изготовлены из меди и индия. Медь наносилась методом термодиффузионного напыления в вакууме на поверхность стеклянной пластины. Индиевый электрод был прижимным и формировался путем накатки индиевой фольги на поверхность полимерной пленки.

Пленочные полимерные образцы были изготовлены из 5 wt.% раствора полимера в циклогексаноне путем его центрифугирования на поверхности медного электрода. После нанесения пленка подвергалась процедуре сушки: на воздухе при комнатной температуре в течение 30 min, затем в течение 40 min при температуре 150°C для удаления остатков растворителя. Фенолфталеин вводился в раствор полимера с расчетом 1, 2.5, 5, 10, 15, 20 wt.% от общей массы сухого вещества.

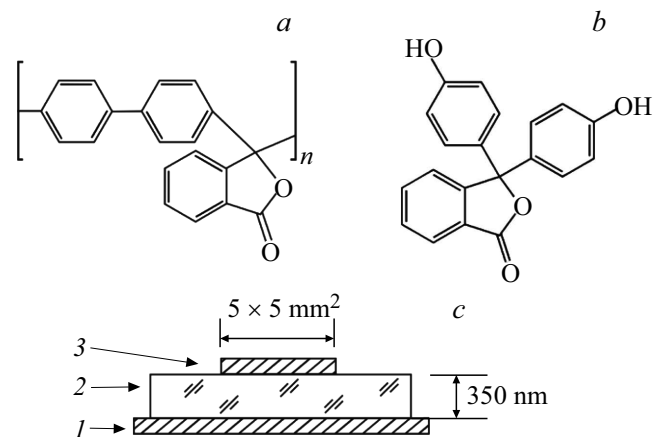


Рис. 1. Структурная формула полидифениленфталата (*a*) и фенолфталеина (*b*), схематическое изображение структуры образца (*c*): 1 — металл, 2 — полимер, 3 — металл 2.

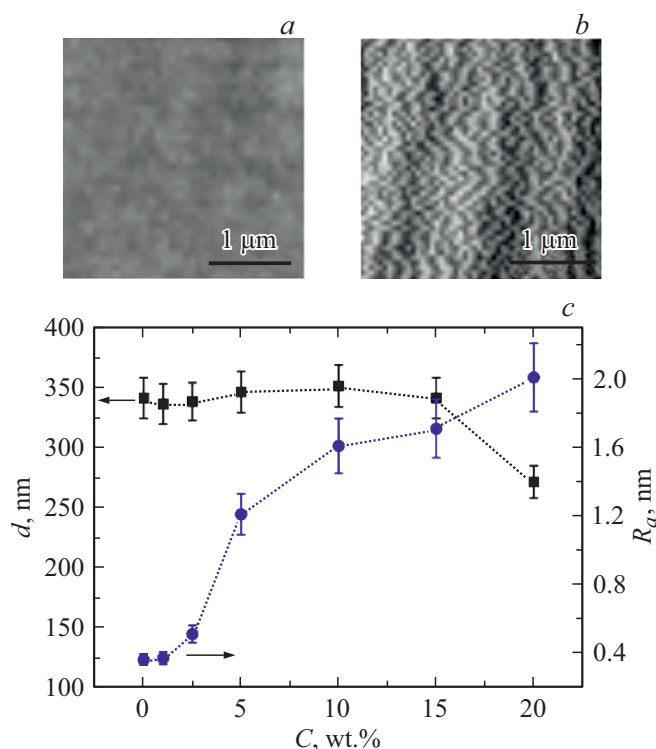


Рис. 2. Результаты анализа изображений поверхности полимерных пленок, полученных методом АСМ. АСМ изображение поверхности полимерной пленки без ФФ (*a*) и при концентрации ФФ 20 wt.% (*b*). Зависимость толщины и среднеарифметической шероховатости тонкой полимерной пленки от весовой концентрации ФФ в полимерной матрице (*c*).

Исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) тонких пленок были проведены с помощью источника-измерителя Keithley 2400 при нормальных условиях. Диапазон использованных напряжений был выбран с учетом инжекционных процессов, происходящих в пленочных образцах и составил 0–2 V. Предварительные измерения показали, что именно в этом интервале напряжений происходит изменение функциональной зависимости тока (*I*) от приложенного напряжения (*U*) вида $I \propto kU^n$. То есть эта зависимость переходит в сверхлинейный режим при $n > 1$, и начинает проявляться инжекционный механизм.

Полученные полимерные пленки были предварительно исследованы методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). При этом был использован контактно-силовой метод АСМ и подходы представленные ранее в работе [21]. Изучение морфологии пленок показало, что они однородны по толщине, отсутствуют дефекты включения, что указывает на хорошие пленкообразующие свойства растворов полимера и полимера с молекулярным допантом.

Более детальное исследование влияния низкомолекулярного допанта на морфологию тонких пленок было проведено на кремниевых пластинах с характерной локальной шероховатостью поверхности поряд-

ка 0.1–0.2 nm. На рис. 2 представлены результаты АСМ исследования поверхности полимерной пленки. На рис. 2, *a, b* представлены АСМ изображения поверхности исходной пленки и допированной при концентрации ФФ 20 wt.% соответственно. Зависимости толщины и среднеарифметической шероховатости пленок от концентрации допанта показаны на рис. 2, *с*. Установлено, что толщина полимерной пленки с увеличением концентрации ФФ остается практически неизменной (в рамках погрешности измерения АСМ) и лежит в диапазоне 330–350 nm, при этом шероховатость поверхности увеличивается более чем в 5 раз от 0.3 до 2 nm. По-видимому, изменение шероховатости является следствием модификации поверхности полимерной пленки при увеличении концентрации молекул ФФ. Последнее хорошо видно на АСМ изображении, представленном на рис. 2, *b*.

Уменьшение толщины пленки при концентрации ФФ на 20 wt.%, по-видимому, является следствием уменьшения вязкости исходного раствора ПДФ+ФФ из-за увеличения концентрации низкомолекулярной компоненты.

2. Полученные результаты и их обсуждение

Типичные ВАХ экспериментальных структур представлены на рис. 3. Анализ результатов измерений показал, что ВАХ имеют нелинейный вид для всех рассмотренных концентраций фенолфталеина. Наибольшее значение проводимости пленок наблюдается при содержании примеси 20 wt.%, наименьшее — для чистого ПДФ.

На всех ВАХ можно выделить омический участок $I \propto U^n$ ($n = 1$) при малых напряжениях, и сверхлинейный участок $I \propto U^n$ ($n > 1$). Такое поведение ВАХ свойственно для не допированных тонких пленок ПДФ

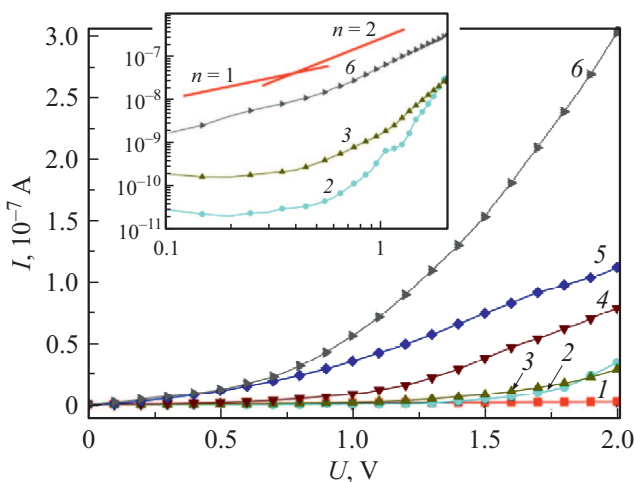


Рис. 3. ВАХ тонких пленок ПДФ с различным содержанием фенолфталеина (*1* — 0, *2* — 1, *3* — 2.5, *4* — 5, *5* — 10, *6* — 20 wt.%). На вставке ВАХ в логарифмических координатах.

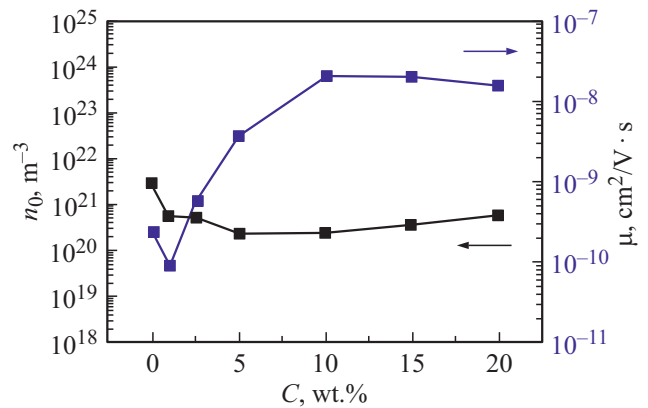


Рис. 4. Зависимость подвижности и концентрации носителей зарядов от содержания примесных молекул.

и хорошо согласуется с инжекционной моделью [22–24]. Согласно теории токов, ограниченных объемным зарядом [24], смена наклона ВАХ происходит, когда концентрация инжектированных носителей заряда начинает превышать концентрацию собственных. По положению данной точки на ВАХ можно провести оценку равновесной концентрации собственных основных носителей заряда, а также значения их подвижности. Равновесная концентрация находилась из условия равенства значений тока для линейного и квадратичного участков зависимости тока от напряжения в точке перегиба:

$$j_1 = \frac{en_0\mu U_n}{L}, \tag{1}$$

$$j_2 = \frac{\epsilon\epsilon_0\mu U_n^2}{L^3}, \tag{2}$$

где j — плотность тока, L — расстояние между электродами, U_n — напряжение, соответствующее точке перехода, n_0 — равновесная концентрация носителей заряда, μ — максимальная подвижность носителей заряда, e — элементарный электрический заряд. Отсюда, приравняв (1) и (2), получаем выражение для концентрации:

$$n_0 = \frac{\epsilon\epsilon_0 U_n}{eL^2}, \tag{3}$$

Подвижность носителей рассчитывалась по следующей формуле:

$$\mu = \frac{jL^3}{\epsilon\epsilon_0 U_n^2}. \tag{4}$$

Необходимо отметить, что оценка μ по формуле (4) дает в данном случае минимальное значение подвижности инжектированных носителей. На рис. 4 представлены зависимости равновесной подвижности и концентрации носителей зарядов от содержания примесных молекул, полученные из анализа ВАХ в рамках инжекционной модели. Из построенных зависимостей видно, что изменение проводимости с увеличением процентного содержания молекул ФФ в объеме пленки

полидифениленфталида обусловлено ростом подвижности носителей заряда. Оценка равновесной концентрации носителей заряда показала, что в рассматриваемом температурном диапазоне концентрация практически не изменялась (рис. 4).

Для анализа влияния изменения параметров контакта на границе In/полимер на транспорт носителей заряда была проведена оценка высоты потенциального барьера для электронов в зависимости от концентрации допанта. Ранее в работах [25–27] было показано, что преобладающим механизмом переноса заряда в структуре металл–ПДФ–металл при комнатных температурах и аналогичных полях является термоэлектронная эмиссия Шоттки. В этом случае плотность тока термоэлектронной эмиссии с учетом понижения барьера за счет приложенного внешнего поля задается уравнением (5):

$$j = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{e\varphi_{B0}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{e(\Delta\varphi + V)}{kT}\right), \quad (5)$$

где j — плотность тока, φ_{B0} — асимптотическое значение высоты потенциального барьера при нулевом поле, A^{**} — эффективная постоянная Ричардсона, $\Delta\varphi$ — понижение барьера за счет эффекта Шоттки, V — приложенное напряжение.

Учитывая, что в настоящей работе основная задача — оценка относительного изменения высоты потенциального барьера на границе металл/полимер в зависимости от концентрации допанта, то допустимо применение метода полного тока для определения высоты барьера, согласно выражению [27]:

$$\varphi_B = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{SA^{**}T^2}{I_s}\right), \quad (6)$$

где T — температура, k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, S — площадь контакта, A^{**} — постоянная Ричардсона, I_s — ток насыщения. Ток насыщения находится из пересечения линейной аппроксимации ВАХ в полупологарифмических координатах ($\ln(I) - U$) с осью $U = 0$.

Рассчитанная высота потенциального барьера контакта индий/полимер (ПДФ) (рис. 5) завышена по сравнению со значением $\varphi_B \approx 0.39$ eV, полученным в работе [25]. Однако относительное изменение высоты барьера в зависимости от концентрации допанта не более 5% и в рамках погрешности применяемой модели практически не меняется.

Теоретическая интерпретация транспорта носителей заряда молекулярно допированных полимера базируется на аналитических моделях Гауссова беспорядка [28–31]. В частности, модель переноса заряда в слабо и сильно допированных органических полупроводниках [30,31], основанная на кулоновском взаимодействии носителей заряда с ионизированными примесями, довольно точно описывает транспорт носителей заряда в допированных РЗНТ. Однако выбор модели в нашем случае не однозначен. Тем не менее ключевым параметром,

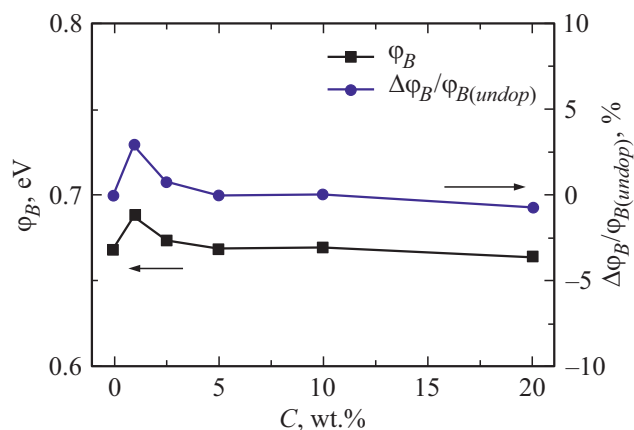


Рис. 5. Высота потенциального барьера на контакте металл/полимер без учета эффекта Шоттки и относительное изменение потенциального барьера $\Delta\varphi_B/\varphi_{B(undop)}$ в зависимости от концентрации допанта ($\varphi_{B(undop)}$ — высота потенциального барьера при нулевой концентрации допанта).

определяющим этот перенос, является смещение уровня энергии между НОМО „хозяина“ — полимерной матрицы и ЛУМО „гостя“ — допанта [1–7,30,31].

Влияние материала гостя на подвижность и проводимость материала хозяина систематически изменяется в зависимости от энергии ЛУМО гостей относительно НОМО хозяина. Для гостей с энергией ЛУМО в пределах ± 0.5 eV от энергии НОМО доминирующим процессом, регулирующим транспорт, является конкуренция между образованием глубокого хвоста в DOS и заполнением электронных состояний [2]. В других случаях во взаимодействии с хозяином доминируют любые полярные боковые группы „гостя“ [2,29] и изменения в морфологии „хозяина“. Для относительно аморфных материалов хозяев последнее взаимодействие может привести к подавлению глубоких ловушек, вызывая неожиданное увеличение подвижности на 1–2 порядка.

Заключение

Допирование ПДФ фенолфталеином влияет на электрическую проводимость тонких пленок, которая увеличивается с ростом концентрации ФФ в объеме полимера. При этом наличие ФФ не влияет на концентрацию собственных носителей заряда и высоту потенциального барьера на контакте металл/полимер. Последнее, по видимому, обусловлено близким электронным строением мономерного звена ПДФ и молекулы ФФ, при котором энергии нижних вакантных и верхних занятых орбиталей практически совпадают. Увеличение проводимости обусловлено существенным ростом подвижности носителей заряда, что может свидетельствовать о формировании дополнительных центров переноса заряда. Малое напряжение перехода от линейного к сверхлинейному участку ВАХ, связанное с достижением инжектированных зарядов концентрации собственных носителей,

косвенно свидетельствует о близком к уровню Ферми энергии этих центров переноса. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности применения фенолфталеина в качестве бистабильного молекулярного допанта для изменения проводимости тонких пленок несопряженного полимера ПДФ.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-13-00021.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Kar. *Doping in conjugated polymers* (John Wiley & Sons, 2013)
- [2] G. Zuo, Z. Li, O. Andersson, H. Abdalla, E. Wang, M. Kemerink. *J. Phys. Chem. C*, **121** (14), 7767 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01758
- [3] B. Lussem, C.M. Keum, D. Kasemann, B. Naab, Z. Bao, K. Leo. *Chem. Rev.*, **116** (22), 13714 (2016). DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00329
- [4] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo. *Chem. Rev.*, **107** (4), 1233 (2007). DOI: 10.1021/cr050156n
- [5] Y. Xu, H. Sun, A. Liu, H.H. Zhu, W. Li, Y.F. Lin, Y.Y. Noh. *Adv. Mater.*, **30** (46), 1801830 (2018). DOI: 10.1002/adma.201801830
- [6] I. Salzmann, G. Heimel, M. Oehzelt, S. Winkler, N. Koch. *Acc. Chem. Res.*, **49** (3), 370 (2016). DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00438
- [7] I.E. Jacobs, A.J. Moulé. *Adv. Mater.*, **29** (42), 1703063 (2017). DOI: 10.1002/adma.201703063
- [8] T. Schneider, F. Limberg, K. Yao, A. Armin, N. Jürgensen, J. Czolk, H. Krüger. *J. Mater. Chem. C*, **5** (3), 770 (2017). DOI: 10.1039/C6TC02346K
- [9] H. Yan, Y. Tang, X. Sui, Y. Liu, B. Gao, X. Liu, F.Sh. Liu, J. Hou, W. Ma. *ACS Energy Lett.*, **4** (6), 1356 (2019). DOI: 10.1021/acsenerylett.9b00843
- [10] D. Di, L. Yang, J.M. Richter, L. Meraldi, R.M. Altamimi, A.Y. Alyamani, D. Credgington, K.P. Musselman, J.L. MacManus-Driscoll, R.H. Friend. *Adv. Mater.*, **29** (13), 1605987 (2017). DOI: 10.1002/adma.201605987
- [11] M.Y. Wong. *J. Electr. Mater.*, **46** (11), 6246 (2017). DOI: 10.1007/s11664-017-5702-7
- [12] L. Zeng, T.Y.H. Lee, P.B. Merkel, S.H. Chen. *J. Mater. Chem.*, **19** (46), 8772 (2009). DOI: 10.1039/B909787B
- [13] J. Van Cleave, S. Jaju, M. Thakur. *J. Macrom. Sci. A*, **54** (8), 543 (2017). DOI: 10.1080/10601325.2017.1320778
- [14] M. Woodhouse, C.L. Perkins, M.T. Rawls, R.A. Cormier, Z. Liang, A.M. Nardes. *J. Phys. Chem. C*, **114** (14), 6784 (2010). DOI: 10.1021/jp910738a
- [15] А.Н. Лачинов, Н.В. Воробьева. *УФН*, **176** (12), 1249 (2006). DOI: 10.3367/UFNr.0176.200612a.1249 [A.N. Lachinov, N.V. Vorob'eva. *Phys. Usp.*, **49**, 1223 (2006). DOI: 10.1070/PU2006v049n12ABEH006176]
- [16] U. Ali, K.J.B.A. Karim, N.A. Buang. *Pol. Rev.*, **55** (4), 678 (2015). DOI: 10.1080/15583724.2015.1031377
- [17] N.M. Shishlov, S.I. Maslennikov, S.S. Akhmetzyanov, V.N. Khrustaleva, N.G. Gileva, A.A. Yakovleva. *Doklady Phys. Chem.*, **394**, 27 (2004). DOI: 10.1023/B:DOPC.0000014762.68209.e8
- [18] J. Kai, M.C. Felinto, L.A. Nunes, O.L. Malta, H.F. Brito. *J. Mater. Chem.*, **21**, 3796 (2011). DOI: 10.1039/C0JM03474F
- [19] N.L. Asfandiarov, A. Modelli, S.A. Pshenichnyuk, R.G. Rakhmееv, M.M. Tayurov, E.E. Tseplin, S.N. Tseplina. *J. Chem. Phys.*, **151**, 134302 (2019). DOI: 134302. 10.1063/1.5119777
- [20] С.Н. Салазкин, В.В. Шапошникова, Л.Н. Мачуленко, Н.Г. Гилева, В.А. Крайкин, А.Н. Лачинов. *ВМС. Серия А*, **50** (3), 399 (2008). [S.N. Salazkin, V.V. Shaposhnikova, L.N. Machulenko, N.G. Gileva, V.A. Kraikin, A.N. Lachinov. *Pol. Sci. A*, **50**, 243 (2008). DOI: 10.1134/S0965545X08030024]
- [21] Д.Д. Карамов, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов, В.А. Крайкин, И.А. Ионова. *ЖТФ*, **86** (7), 124 (2016). [D.D. Karamov, V.M. Kornilov, A.N. Lachinov, V.A. Kraikin, I.A. Ionova. *Tech.Phys.*, **61**, 1085 (2016). DOI: 10.1134/2FS106378421607015X]
- [22] А.А. Бунаков, А.Н. Лачинов, Р.Б. Салихов. *ЖТФ*, **73** (5), 104 (2003). [A.A. Bunakov, A.N. Lachinov, R.B. Salikhov. *Tech. Phys.*, **48**, 626 (2003). DOI: 10.1134/1.1576480]
- [23] А.Р. Тамеев, А.Н. Лачинов, Р.Б. Салихов, А.А. Бунаков, А.В. Ванников. *ЖФХ*, **79** (12), 2266 (2005). [A.R. Tameev, A.V. Vannikov, A.N. Lachinov, R.B. Salikhov, A.A. Bunakov. *Russ. J. Phys. Chem. A*, **79** (12), 2025 (2005). DOI:10.1134/S106378341101032X]
- [24] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (Мир, М., 1973)
- [25] И.Р. Набиуллин, А.Н. Лачинов, А.Ф. Пономарев. *ФТТ*, **54** (2), 230 (2012) [I.R. Nabiullin, A.N. Lachinov, A.F. Ponomarev. *Phys. Solid State*, **54**, 243 (2012). DOI: 10.1134/S1063783412020199]
- [26] А.Р. Юсупов, Р.Г. Рахмеев, А.Н. Лачинов, Л.Р. Калимуллина, А.С. Накаряков, А.А. Бунаков. *ФТТ*, **55** (7), 1392 (2013) [A.R. Yusupov, L.R. Kalimullina, A.S. Nakaryakov, A.A. Bunakov, R.G. Rakhmееv, A.N. Lachinov. *Phys. Solid State*, **55** (7), 1494 (2013). DOI: 10.1134/S1063783413070342]
- [27] И.Р. Набиуллин, Р.М. Гадиев, А.Н. Лачинов. *ФТТ*, **61** (6), 1184 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2021.05.50702.285-20 [I.R. Nabiullin, R.M. Gadiev, A.N. Lachinov. *Phys. Solid State*, **61** (6), 1122 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419060155]
- [28] А.П. Тютнев, А.В. Никеров, Д.Д. Смирнов, С.Р. Тумковский. *ВМС. Серия А*, **58** (2), 199 (2016). DOI: 10.7868/S230811201602019X [A.P. Tyutnev, A.V. Nikerov, D.D. Smirnov, S.R. Tumkovskii. *Pol. Sci. A*, **58**, 276 (2016). DOI: 10.1134/S0965545X1602019X]
- [29] R.H. Young, J.J. Fitzgerald. *J. Chem. Phys.*, **102** (5), 2209 (1995). DOI: 10.1063/1.468742
- [30] G. Zuo, H. Abdalla, M. Kemerink. *Phys. Rev. B*, **93** (23), 235203 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.235203
- [31] V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, P. Heremans, H. Bässler. *Phys. Rev. B*, **72** (23), 235202 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.235202