

УДК : 535.34:537.212:547.97
PACS : 72.40.+W.78.66.QN

Н.А. Давиденко², Н.А. Дерев'янка¹, А.А. Іщенко¹, Г.П. Ольховик,
П.С. Смертенко, Л.І. Фененко

Електрофізичні властивості тонких плівок на основі забарвлених фотопровідних полімерів

*Інститут фізики напівпровідників НАНУ,
Україна, 03039, м. Київ, пр. Науки, 45*

¹*Інститут органічної хімії НАНУ,*

Україна, 02094, м. Київ, вул. Мурманська, 5

²*Київський університет імені Тараса Шевченка,
Україна, 01033, м. Київ, вул. Володимирська, 64*

Досліджено електропровідні властивості зразків сендвіч-структури з плівками на основі фотопровідного полімеру полі-N-епоксипропілкарбазолу, допированого катіонним, аніонним, катіон-аніонним, внутрішньоіонним поліметиновими барвниками і нейтральним металоорганічним комплексом. Електропровідність зразків обумовлена дрейфом іонів, термопольовою генерацією дірок з неконтрольованих домішкових центрів, термопольовою генерацією електронів і дірок з молекул допанта, термопольовою інжекцією електронів і дірок з електричних контактів. Внесок струмів інжекції носіїв заряду збільшується при переході від катіонного барвника до аніонного, а потім до катіон-аніонного, внутрішньоіонного і нейтрального. Результати передбачається використовувати при розробці і створенні нових електролюмінесцентних середовищ.

Ключові слова: електропровідність, полі-N-епоксипропілкарбазол, поліетинові барвники, генерація, інжекція, електролюмінесценція.

Стаття поступила до редакції 25.06.2001; прийнята до друку 3.09.2001

І. Вступ

Композитні матеріали на основі плівок органічних фотонапівпровідників широко застосовуються в якості реверсивних реєструючих середовищ у електрографії і голографії, що визначається можливістю фотогенерації і транспортування носіїв заряду в цих матеріалах [1,2]. Конкуруючим процесом до фотогенерації є рекомбінація носіїв, але і вона може бути використана у випадку використання згаданих середовищ у електро-люмінесцентних пристроях [3]. Тому для моніторингу оптичної інформації за допомогою органічних полімерних матеріалів представляється перспективним

використання допантів з універсальними фотонапівпровідниковими властивостями, і по можливості регульованими як хімічними, так і фізичними способами. До таких матеріалів відносяться органічні полімерні фотонапівпровідники, доповані поліетиновими барвниками (ПК) [4]. Однак питання про електрофізичні властивості фотопровідних полімерів, легованих ПК у літературі вивчено не достатньо. Тому в даній роботі була поставлена мета досліджувати електропровідні властивості плівок на основі полі-N-епоксипропілкарбазолу (ПЕПК), легованих ПК різних

іонних форм і які використовуються в середовищах для запису і відображення оптичної інформації.

II. Зразки і методи дослідження

Як органічні барвники досліджена унікальна серія поліметинових барвників 1-5 і макроциклічний металоорганічний комплекс 6, що дозволяє простежити особливості електропровідності плівок ПЕПК у залежності як від хімічної будови барвників [4], так і їхньої іонної природи.

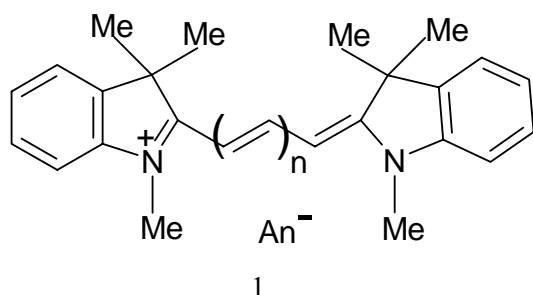
Дослідження електропровідності виконані в зразках сендвіч-структури In-(ПЕПК+ Nмас.% сполук 1-6)-Sn₂:In₂O₃, у яких електричний контакт In притиснутий до поверхні полімерної плівки, нанесеної на скляну підкладку із шаром Sn₂:In₂O₃ (ITO). Площа поверхні контакту In складала 1 мм². Концентрацію (N) барвників у полімерних плівках змінювали в межах 0-20 мас %. Полімерні плівки одержували в результаті

висушування политих розчинів полімеру з барвником у 1,2-дихлоретані на поверхню скляних підкладок із шаром ITO. Товщини висушених плівок (L) вимірювані за допомогою інтерференційного мікроскопа МІІ-4 і складала 0,5-6 мкм.

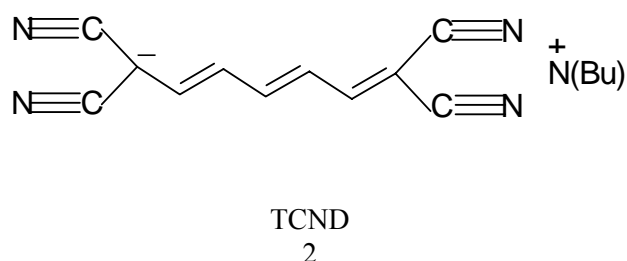
У зразках за допомогою електрометра, вихідні сигнали якого надходили й оброблялися в ЕОМ, вимірювали величину темного струму (I) в залежності від величини напруженості (E) зовнішнього електричного поля або при прикладанні електричної напруги до контактів In і ITO, полярності прикладеної електричної напруги, N, L. Напруженість електричного поля E в плівці змінювали в межах (1-20) 10⁷ В/м. Усі вимірювання виконані при температурі T=293 К.

III. Результати досліджень і обговорення

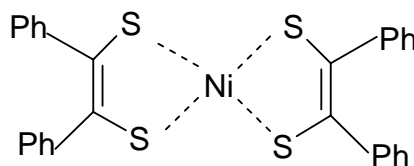
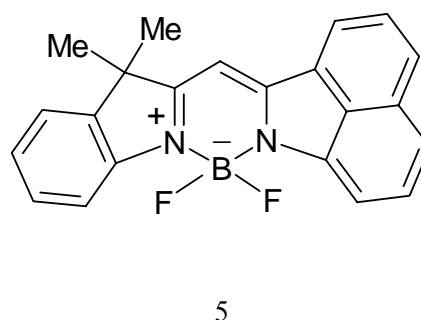
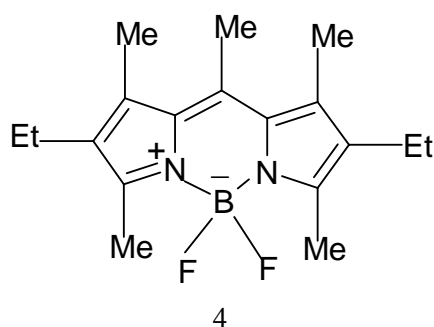
У зразках з недопованими плівками



n = 1, An = BF₄⁻; 3, n = 2, An = TCND



(TCND)⁻ N⁺(Bu)₄



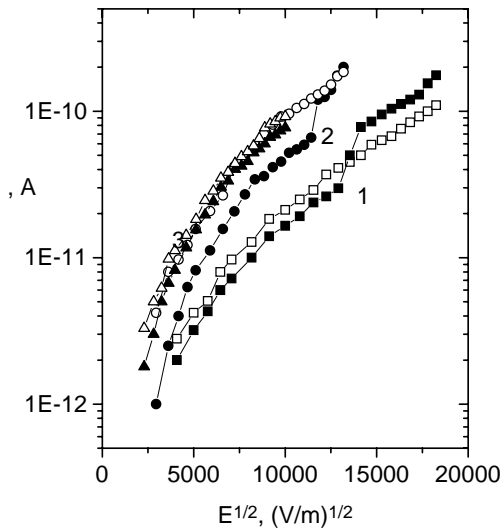


Рис. 1. Графіки залежності I від E у зразках In-(ПЕПК+1мас. %ПК1)-ІТО для $L=0,6$ мкм (криві 1), $1,15$ мкм (2), $1,9$ мкм (3). Темні точки відповідають полярності електричної напруги при позитивному потенціалі на контакті In, а світлі – при негативному потенціалі на контакті In.

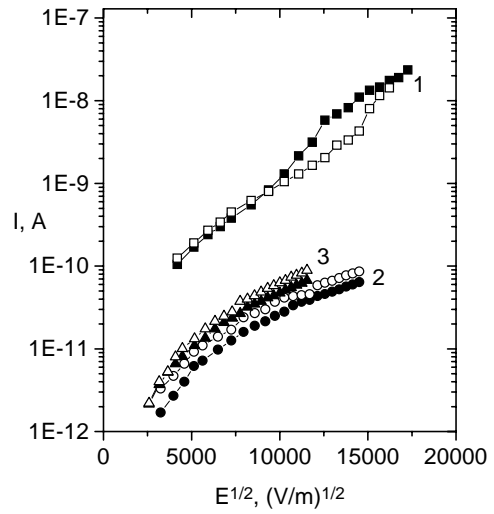


Рис. 2. Графіки залежності I від E у зразках In-(ПЕПК+1мас. %ПК2)-ІТО для $L=0,57$ мкм (криві 1), $0,95$ мкм (2), $1,5$ мкм (3). Темні точки відповідають полярності електричної напруги при позитивному потенціалі на контакті In, а світлі – при негативному потенціалі на контакті In.

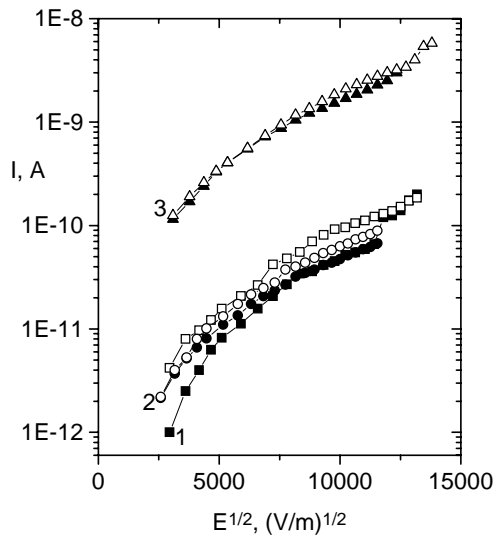


Рис. 3. Графіки залежності I від E у зразках In-(ПЕПК+1мас.%ПК1)-ІТО для $L=1,15$ мкм (криві 1), In-(ПЕПК+1мас.%ПК2)-ІТО для $L=1,5$ мкм (2), In-(ПЕПК+1мас.%ПК3)-ІТО для $L=1,05$ мкм (3). Темні точки відповідають полярності електричної напруги при позитивному потенціалі на контакті In, а світлі – при негативному потенціалі на контакті In.

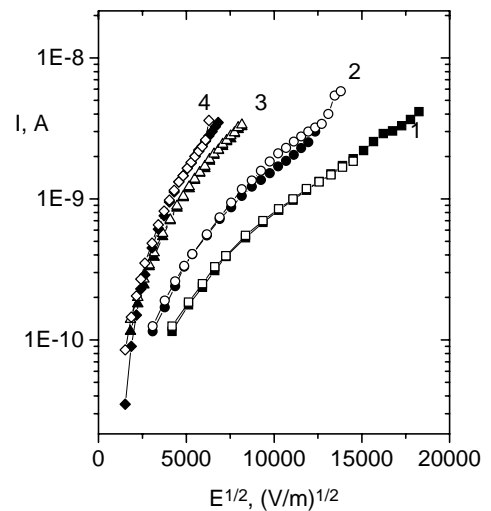


Рис. 4. Графіки залежності I від E у зразках In-(ПЕПК+1мас. %ПК3)-ІТО для $L=0,57$ мкм (криві 1), $1,05$ мкм (2), 3 мкм (3), $4,3$ мкм (4). Темні точки відповідають полярності електричної напруги при позитивному потенціалі на контакті In, а світлі – при негативному потенціалі на контакті In.

ПЕПК при $L < 1$ мкм величина I залежить від полярності прикладеної електричної напруги і при негативному потенціалі контакту I_n його величина може бути в 1,5-2 рази вище, ніж при позитивному потенціалі. Для зразків з $L > 1$ мкм величина I не залежить від полярності прикладеної електричної напруги і при сталій E прямолінійно збільшується із зростанням L . У діапазоні $E=(3-10) \cdot 10^7$ В/м графіки залежності I від E можна представити прямими лініями в координатах $\lg(I)$ від $E^{1/2}$. Тому справедливий висновок про те, що в зразках з $L > 1$ мкм установлюється режим струму насичення

$$I \sim qGL, \quad (1)$$

де залежність I від E визначається відповідною залежністю від E ефективності генерації (G) основних носіїв із зарядом q . Ці результати погодяться з отриманими раніше [1,5], де з використанням методу термо-стимульованих струмів було встановлено, що для температур $T > 273$ К електропровідність нелегованих плівок

ПЕПК із $L > 1$ мкм визначається двома компонентами: термопольовою генерацією дірок з домішкових центрів в об'ємі плівки і іонною провідністю. При цьому струм дірок залежить від E і T відповідно до модернізованою по температурі моделлю Пула-Френкеля [6]. Тому що для плівок ПЕПК із $L < 1$ мкм з'являється залежність від полярності прикладеної електричної напруги і I може навіть збільшуватися зі зменшенням L , то можна припустити, що в електропровідність досліджуваних зразків вносить вклад і струм інжекції дірок з контактів [7]. Тому врахування третьої компоненти електропровідності, обумовленої термопольовою інжекцією носіїв з контактів, слід враховувати для зразків з $L < 1$ мкм.

У [8,9] з використанням методу фотоелектронної спектроскопії показано, що транспортування як рівноважних, так і нерівноважних дірок відбувається за допомогою їхніх переходів між верхніми заповненими електронними рівнями карбазольних ядер ПЕПК. У легованих плівках ПЕПК стає можливим переніс носіїв

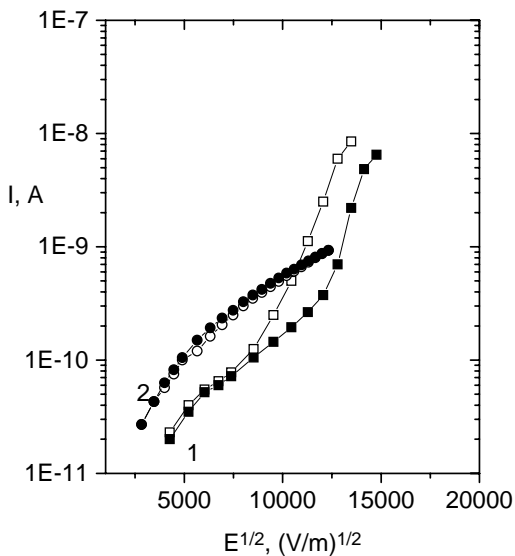


Рис. 5. Графіки залежності I від E у зразках In -(ПЕПК+1мас.% ПК4)-ІТО для $L=0,55$ мкм (криві 1), 1,25 мкм (2). Темні точки відповідають полярності електричної напруги при позитивному потенціалі на контакті I_n , а світлі – при негативному потенціалі на контакті I_n .

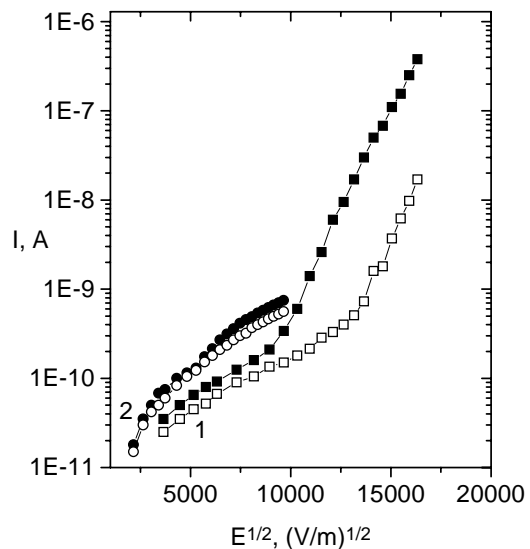


Рис. 6. Графіки залежності I від E у зразках In -(ПЕПК+1мас.% ПК5)-ІТО для $L=0,75$ мкм (криві 1), 2,15 мкм (2). Темні крапки відповідають полярності електричної напруги при позитивному потенціалі на контакті I_n , а світлі – при негативному потенціалі на контакті I_n .

заряду і по молекулах допанта. У частковому випадку, якщо молекули допantu мають електронно-акцепторні властивості і концентрація таких молекул перевищує кілька відсотків, те можливий і транспорт електронів між їх нижніми вільними електронними рівнями. При цьому в легованих плівках ПЕПК з'являються нові центри генерації носіїв. В електропровідність цих плівок значний внесок вносить новий компонент, обумовлена термопольовою генерацією носіїв заряду з центрів генерації, що відсутні в нелегованих плівках ПЕПК [1,5,10]. У такий спосіб при дослідженнях електропровідності зразків із плівками ПЕПК, легованими ПК, у загальному випадку необхідно враховувати, що вона може бути обумовлена декількома причинами: термопольовою інжекцією електронів і дірок з електричних контактів, дрейфом іонів, термопольовою генерацією дірок із домішкових центрів, термопольовою генерацією електронів і дірок з молекул левованої речовини. Розглянемо більш детально результати досліджень електропровідності в зразках із плівками

ПЕПК, легованих барвниками 1-6.

На рис. 1 і рис. 2 представлені графіки залежності I від E в координатах $\lg(I)$ від $E^{1/2}$ відповідно для зразків з катіонним ПК 1 і з аніонним ПК 2. Для обраних зразків з $N=1$ мас.% характерно помітний вплив на I полярності електричної напруги між контактами при $L < 1$ мкм і $E > 1 \cdot 10^8$ В/м і зростання струму при збільшенні товщини плівки для $L > 1$ мкм. Однак величина струму провідності збільшується при заміні ПК 1 на ПК 2. Збільшення струму спостерігається і при легуванні плівок ПЕПК катіон-аніонним барвником 3 (рис. 3). Причому величина струму збільшується зі зростанням L , а сама залежність I від E і L близька до (1). Останнє підтверджується результатами вимірів залежностей I від E і L у зразках із ПК 3, графіки яких представлені на рис. 4.

Отримані результати вказують на те, що в досліджуваних зразках із ПК1-3 у струм провідності істотний внесок вносить термопольова генерація носіїв заряду з молекул ПК, але при малих товщинах плівок впливає і струм інжекттованих носіїв з електричних контактів. Тому що I

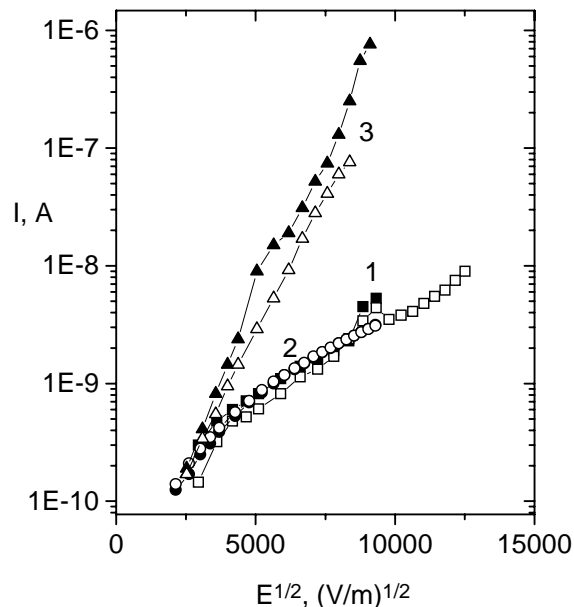


Рис. 7. Графіки залежності I від E у зразках In-(ПЕПК+Nмас.% комплексу б)-ІТО для $N=1$ і $L=1,15$ мкм (криві 1), $N=3$ і $L=2,2$ мкм (2), $N=20$ і $L=1,15$ мкм (2). Темні точки відповідають полярності електричної напруги при позитивному потенціалі на контакті In, а світлі – при негативному потенціалі на контакті In.

збільшується при заміні катіонного ПК на аніонний у всьому досліджуваному діапазоні L , те можна припустити, що ефективність тернопольової генерації й інжекції носіїв заряду зростає при допуванні ПЕПК молекулами, в органічній частині структури яких містяться негативні заряди. Для перевірки зробленого припущення минулого досліджені зразки з ПК 4,5.

На рис. 5 і рис. 6 представлені результати вимірів залежності I від E , L і полярності прикладеної напруги в зразках із плівками ПЕПК, легованих 1 мас % відповідно симетричним внутрішньоіонної ПК 4 і несиметричним внутрішньоіонної ПК 5. У цих барвниках як позитивний, так і негативний заряд, на відміну від ПК 1-3, локалізовані в органічній частині молекули. Для цих зразків характерним є збільшення I з ростом L для $E < 5 \cdot 10^7$ В/м і зміна залежності I від L на зворотну для $E > 7 \cdot 10^7$ В/м. Причому для $L < 1$ мкм і $E > 7 \cdot 10^7$ В/м графіки залежності $\lg(I)$ від $E^{1/2}$ можна апроксимувати прямими лініями. Це дозволяє представити залежність I від E для $L < 1$ мкм і $E > 7 \cdot 10^7$ В/м аналітичним виразом

$$I \sim \exp(-(W_t - \beta E^{1/2})/kT), \quad (2)$$

де W_t – енергія активації, β – коефіцієнт пропорційності, k – постійна Больцмана, T – температура. Обчислене з тангенсів кута нахилу графіків 1 на рис. 5, 6 у діапазоні $E > 7 \cdot 10^7$ В/м значення коефіцієнта β дає $(2-3) \cdot 10^{-5}$ еВ/(В/м) $^{-1/2}$, що близько до значення сталої Річардсона-Шоткі для плівок ПЕПК з діелектричною проникністю $\epsilon=3$. Тому можна припустити, що при малих L і великих E в струм провідності досліджуваних зразків істотний внесок вносить тернопольова інжекція носіїв заряду з контактів. Це припущення підтверджується залежністю величини I від полярності прикладеної електричної напруги й інверсією знака цієї залежності при заміні ПК 4 на ПК 5 (рис. 5,6). Останнє очевидно пов'язано зі зміною енергій верхнього зайнятого і нижнього вільного електронного рівнів молекул барвника. Тоді, згідно [2,7], величина енергії активації W_t у (2) має сенс і близька до різниці роботи

виходу метала інжектуючого електрода й енергією електронних рівнів молекул, по яких здійснюється транспортування інжектіваних носіїв заряду. Для плівок ПЕПК із ПК 4 і ПК 5 ця енергія повинна відрізнятись в різних контактах, що і виявляється в інверсії знака струму інжекції при зміні полярності електродів.

Отримані результати вказують на те, що в зразках із плівками ПЕПК можливе збільшення струму провідності не тільки за рахунок тернопольової генерації носіїв заряду з молекул ПК, але і при посиленні електронно-акцепторних властивостей молекул барвника, коли стають можливими транспорт електронів і їхня інжекція з електродів. Природно припустити, що цими властивостями в більшій мірі повинні володіти барвники, у яких, на відміну від ПК 4 і ПК 5, заряди ще не розділені в структурі органічної частини молекули але є вакантний електронний рівень, на якому можлива локалізація надлишкового електрона. Прикладом таких сполук

є нікелевий комплекс 6 з вакантними орбіталями атома нікелю. Розглянемо особливості електропровідності зразків із плівками ПЕПК, що містять комплекс 6.

На рис. 7 представлені результати вимірів залежності I від E , N , L і полярності прикладеної напруги в зразках із плівками (ПЕПК+Мас % комплексу 6). При малих N і E величина струму збільшується зі зростанням L і N , а сама залежність I від E і L близька до (1). Однак при $N > 5$ мас.% тангенс кута нахилу графіків залежності збільшується і для $N=20$ мас.% обчислене з нього значення коефіцієнта β у (2) близьке до постійної Річардсона-Шоткі, а вплив на величину I полярності електричної напруги на контактах позначається, починаючи з $E=3 \cdot 10^7$ В/м (криві 3 на рис. 7). Це вказує на те, що в досліджуваних зразках навіть для $L > 1$ мкм у струм провідності істотний внесок вносить струм інжекції носіїв заряду з контактів. Тому що цей струм зростає при збільшенні концентрації комплексу 6 у плівці ПЕПК, коли зменшуються концентрація карбазольних ядер і як наслідок – рухливість дірок [1,2,6], то можна зробити висновок, що він визначається не

інжекцією дірок, а інжекцією електронів. Отже, збільшення концентрації комплексу 6 у плівці ПЕПК супроводжується збільшенням ефективності термопольової генерації, інжекції носіїв заряду з контактів і рухливості не основних носіїв заряду.

IV. Висновок

Допування плівок ПЕПК катіонними й аніонними ПК збільшує їхню електропровідність у зразках сендвіч-структури через збільшення ефективності термопольової генерації носіїв заряду в об'ємі плівки. У тонких плівках при $L < 1 \text{ мкм}$ і $E > 1 \cdot 10^8 \text{ В/м}$ виявляються ефекти, пов'язані з термопольовою інжекцією носіїв заряду з контактів.

Ефективність термопольової генерації носіїв заряду в об'ємі легованих плівок ПЕПК збільшується при переході від катіонних і аніонних ПК до катіон-аніонних, що очевидно зв'язано зі зростанням ефективності термічного збудження молекул барвника складаються з двох

органічних частин, а не з одного мономера. У тонких зразках сендвіч-структури при $L < 1 \text{ мкм}$ і $E > 1 \cdot 10^8 \text{ В/м}$ виявляються ефекти, зв'язані з термопольовою інжекцією носіїв заряду з контактів.

Допування плівок ПЕПК внутрішньо-іонними і нейтральними барвниками призводить до збільшення їхньої електропровідності як за рахунок збільшення ефективності термопольової генерації основних носіїв (дірок) і не основних носіїв заряду (електронів), так і збільшення струму інжекції носіїв з контактів. У тонких плівках при $L < 1 \text{ мкм}$ і $E > 7 \cdot 10^8 \text{ В/м}$ у більшій мірі виявляються ефекти, пов'язані з термопольовою інжекцією носіїв заряду з контактів. Внесок струму інжекції більше для нейтральних барвників з вираженими електронно-акцепторними властивостями, наприклад для нікелевого комплексу 6, і збільшується при зростанні їхньої концентрації. Останнє має найважливіше значення при розробці активних середовищ для електро-люмінесціюючих пристроїв.

- [1] Н.Г. Кувшинский, Н.А. Давиденко, В.М. Комко. *Физика аморфных молекулярных полупроводников*. Лыбидь, Киев, 250 с. (1994).
- [2] М. Поуп, Ч. Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах*. Мир, М. (1985).
- [3] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко. Усиление электролюминесценции в аморфных молекулярных полупроводниках, допированных полиметиновыми красителями // *Доклады Национальной академии наук Украины*, **9**, сс. 84-89 (1998).
- [4] А.А. Ищенко. *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей*. - Наукова думка, Киев, 312 с. (1994).
- [5] N.G. Kuvshinsky, V.V. Reshetnyak, N.A. Davidenko. Electrical conductivity features of PEPC films containing acceptors of fluorene series electrons // *J. Inf. Rec. Mater.*, **18** (6), pp. 445-451 (1990).
- [6] W.D. Gill. Drift mobility of amorphous trinitrofluorenone and poly-(N-vinylkarbazole) // *J. Appl. Phys.* **43**(12), pp. 5033-5040 (1972).
- [7] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах*. Мир, М., 256 с. (1973).
- [8] Н.А. Давиденко, Н.Г. Кувшинский, Н.Г. Находкин. Зоны транспорта носителей тока в тонких пленках карбазолсодержащих полупроводников, сенсibilизированных тринитрофлуореноном // *УФЖ*, **32**(10), сс. 1539-1541 (1987).
- [9] Н.А. Давиденко, Н.Г. Кувшинский, В.И. Стриха. Электронная структура комплекса с переносом заряда и энергетических зон транспорта носителей в тонких пленках карбазолсодержащих полупроводников // *Химическая физика*, **7**(9), сс. 1245-1249 (1988).
- [10] N.A. Davidenko, N.G. Kuvshinsky. Electrical conductivity of amorphous molecular semiconductors containing compounds with intramolecular charge transfer // *J. Inf. Recording*, **24**, pp. 289-294 (1996).

N.A. Davydenko², N.A. Derevjyanko¹, A.A. Ischenko¹, G.P. Olkhovyk,
P.S. Smertenko, L.I. Fenenko

Electriphysical Properties of Thin Films on base of Cover Over Photoconductive Polymers

Institute of Semiconductor Physics of NASU, Ukraine, 03039, Kyiv, 45, Nauki Av.,

¹*Institute of Organics Chemistry of NASU, Ukraine, 02094, Kyiv, 5, St., Murmanska,*

²*Taras Shevchenko National University, Ukraine, 01033, Kyiv, 64, Volodymyrska St.*

Are explored electroconductivity properties of samples sandwich-frames with Membranulas on the basis of a photoconductivity polymetric compound poly-N-epoxypropilcarbazol, doped cationic, anionic, cation-anionic, inside ion, polymetin by stains and neutral organometallic complex. An electrical conductivity of samples caused by drift of ions, thermofielding by oscillation of electron defects from uncontrollable impurity centers, thermofielding by oscillation of electrons and electron defects from molecules doped, thermofielding by injection of electrons and electron defects from electrical links. The contribution of currents of injection of charge carriers is enlarged at transition from a cationic stain to anionic, and then to anionic, inside ions and neutrals. The results are supposed to be used by development and making new electroluminiscence of mediums.