

УДК 678.621.315.772.93

Влияние структуры разветвленных карбазолильных олигомеров на фотопроводимость пленочных композитов на их основе

Н. А. Давиденко¹, И. И. Давиденко¹, В. В. Кравченко²,
Е. В. Мокринская¹, В. А. Павлов¹, С. Л. Студзинский¹,
Л. С. Тонкопиева¹, Н. Г. Чуприна¹

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 64, Киев 01601, Украина. E-mail: ndav@univ.kiev.ua

² Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины
Харьковское шоссе, 50, Киев 02160, Украина

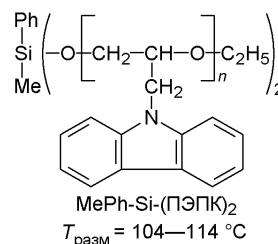
Исследована фотопроводимость пленочных композитов на основе разветвленных карбазолилсодержащих олигомеров с центром разветвления на атоме кремния. Обнаружено увеличение фототока и уменьшение времени фотоотклика в пленочных композитах при переходе к олигомерам большей разветвленности. Предполагается, что увеличение фотопроводимости определяется возрастанием эффективной подвижности дырок.

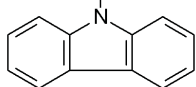
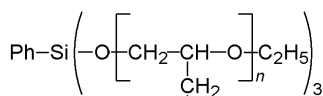
Ключевые слова: карбазолилсодержащие олигомеры, информационные среды, пленочные композиты, фотопроводимость, фотогенерация, подвижность дырок.

В информационных средах используются пленочные полимерные композиты (ППК) на основе олигомеров с фотополупроводниковыми свойствами. Создание новых материалов, которые обладают свойством фотопроводимости в видимой и ближней ИК-области света, является весьма актуальной задачей для их практического использования в фотоэлектрических преобразователях солнечной энергии, излучателях света, модуляторах и переключателях световых потоков, устройствах записи, хранения и обработки оптической информации [1—10]. В общем случае фотопроводимость ППК обеспечивается наличием в полимерном связующем молекул трех типов: доноров, акцепторов и центров фотогенерации носителей заряда [11]. После поглощения кванта света в центре фотогенерации и межмолекулярных электронных переходов образуется электронно-дырочная пара (ЭДП). Диссоциация ЭДП приводит к появлению свободных носителей заряда и возможности их транспорта в объеме ППК [11, 12] с эффективной подвижностью μ_{eff} . В общем случае μ_{eff} зависит от концентрации доноров, акцепторов и контролируется энергетическими ловушками. Для создания ППК с дырочным типом проводимости используются олигомеры с донорными фрагментами

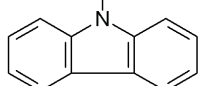
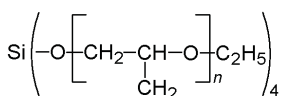
и особенно карбазолильными. Ранее [13] показано, что олигомеры на основе линейного и радиального строения могут проявлять отличающиеся свойства при их использовании в качестве фотопроводящей основы голографических регистрирующих сред. Однако до настоящего времени не достаточно исследовано влияние структуры разветвленных карбазолильных олигомеров на фотопроводимость ППК. Поэтому целью настоящей работы было проведение сравнительного анализа фотопроводящих свойств олигомеров радиальной структуры с разным числом «лучей», содержащих карбазолильные фрагменты.

В качестве фотопроводящих матриц ППК использовали олигомеры MePh-Si-(ЭПК)_2 , Ph-Si-(ЭПК)_3 , Si-(ЭПК)_4 , в ряду которых вокруг центрального атома Si увеличивается число «лучей» с карбазолильными фрагментами:

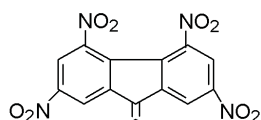




Ph-Si-(ПЭПК)₃
 $T_{\text{разм}} = 101\text{—}110 \text{ }^\circ\text{C}$



Si-(ПЭПК)₄
 $T_{\text{разм}} = 98\text{—}105 \text{ }^\circ\text{C}$



СВПЗ1

Температуру размягчения $T_{\text{разм}}$ олигомеров измеряли в капилляре диаметром 1 мм по известной методике. $T_{\text{разм}}$ незначительно уменьшается в ряду MePh-Si-(ПЭПК)₂, Ph-Si-(ПЭПК)₃, Si-(ПЭПК)₄. В качестве сенсibilизатора использовали соединение с внутримолекулярным переносом заряда СВПЗ1. Такие вещества характеризуются достаточно высокой экстинкцией в видимом диапазоне света, способностью к эффективной фотогенерации носителей заряда и пластифицирующими свойствами ППК [14] из-за длинной гибкой алкильной группы (в нашем случае —C₁₀H₂₁).

Для исследований готовили образцы со свободной поверхностью стеклянная подложка — SnO₂ : In₂O₃ — ППК и образцы сэндвич-структуры стеклянная подложка — SnO₂ : In₂O₃ — ППК — Ag. ППК готовили путем полива толуольных растворов олигомеров с добавкой 3 % мас. СВПЗ1 на соответствующие подложки и дальнейшего их высушивания в течение 2 ч при комнатной температуре и 24 ч при температуре 80 °С. Толщина ППК $L = 1,5 \pm 0,1$ мкм. Концентрация 3 % мас. СВПЗ1 является оптимальной для получения высокой фотопроводимости ППК, и в данном случае не происходит агрегация сенсibilизатора [14]. Электрод Ag готовили путем нанесения серебряной пасты на поверхность ППК.

В образцах сэндвич-структуры измеряли плотность фототока j_{ph} в зависимости от величины и

полярности электрического напряжения U , прикладываемого к электрическим контактам, интенсивности света I , которым облучали образцы со стороны прозрачного электрода SnO₂ : In₂O₃. Величину j_{ph} определяли как добавку к току проводимости в процессе облучения образцов светом. Для облучения использовали светодиод с длиной волны света максимума излучения $\lambda = 650$ нм, которая находится вблизи длинноволнового максимума поглощения СВПЗ1 [15]. Величину U изменяли в диапазоне 5—300 В. В образцах сэндвич-структуры также измеряли тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для частоты f синусоидального переменного электрического напряжения и рассчитывали величину $\Delta \text{tg } \delta = (\text{tg } \delta_{\text{ph}} - \text{tg } \delta_0) / \text{tg } \delta_0$, где $\text{tg } \delta_{\text{ph}}$ и $\text{tg } \delta_0$ — значение $\text{tg } \delta$ после и до включения света соответственно. В образцах со свободной поверхностью ППК измеряли спектры оптической плотности D ППК, величину электрического потенциала V_p поверхности ППК во время облучения светом $t_{\text{ит}}$ со стороны стеклянной подложки со слоем SnO₂ : In₂O₃ после зарядки поверхности ППК в коронном разряде. После зарядки в коронном разряде значение $V_{p \text{ max}}$ потенциала поверхности ППК составляло +(120—130) В относительно слоя SnO₂ : In₂O₃. Для этого использовали специально разработанное устройство [11], в котором коронный разряд образуется благодаря приложению постоянного электрического напряжения ~10 кВ между слоем SnO₂ : In₂O₃ и металлической нитью над поверхностью ППК. Для измерения $V_{p \text{ max}}$ и V_p применяли методику с использованием динамического зонда (метод Кельвина). В качестве датчика зонда использовали Ag-пластину диаметром 4 мм. Частота колебания зонда 80 Гц. Кинетику изменения V_p при облучении ППК светом регистрировали с использованием запоминающего осциллографа. Интенсивность света, падающего на образец в области датчика зонда, 40 Вт/м². Скорость спада потенциала поверхности пленки оценивали по отрезку времени $t_{1/2}$, за который величина $V_{p \text{ max}}$ уменьшается в 2 раза. Все измерения проведены при комнатной температуре, при которой ППК используются в информационных средах.

В видимой области света пленки MePh-Si-(ПЭПК)₂, Ph-Si-(ПЭПК)₃, Si-(ПЭПК)₄ прозрачны и не обладают собственным поглощением. Пленки олигомеров с добавкой 3 % мас. СВПЗ1 имеют зеленую окраску из-за наличия 2 максимумов поглощения в видимой области (рис. 1, а). Форма кривой спектра поглощения и положение максимумов зависимости $D(\lambda)$ одинаковы для этих ППК. Поэтому можно считать, что в исследуемых ППК не образуются межмолекулярные комплексы с пере-

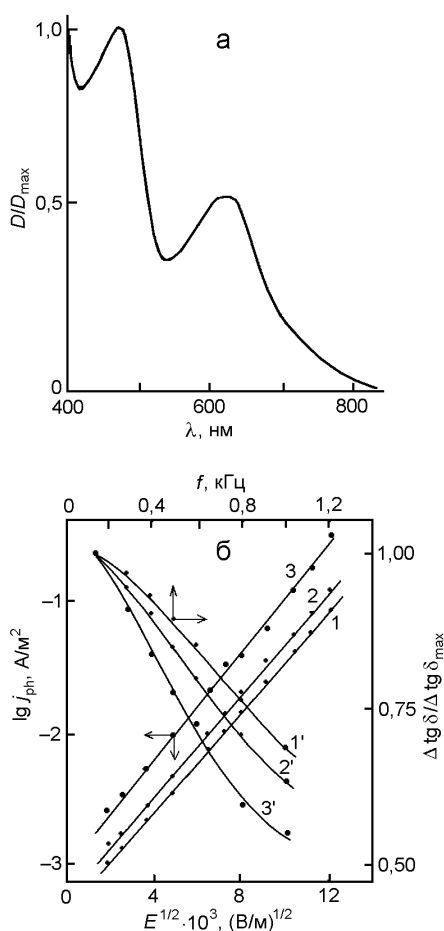


Рис. 1. *a* — Спектры поглощения ППК с 3 % мас. СВПЗ1; *б* — графики зависимости $\lg j_{\text{ph}} - E^{1/2}$ (*1—3*) и $\Delta \text{tg } \delta / \Delta \text{tg } \delta_{\text{max}} - f$ в образцах сэндвич-структуры с пленками на основе $\text{MePh-Si-(ПЭПК)}_2 + 3\%$ мас. СВПЗ1 (*1, 1'*), $\text{Ph-Si-(ПЭПК)}_3 + 3\%$ мас. СВПЗ1 (*2, 2'*), $\text{Si-(ПЭПК)}_4 + 3\%$ мас. СВПЗ1 (*3, 3'*).

носом заряда между карбазолильными фрагментами и молекулами СВПЗ1, а поглощение света определяется поглощением молекулами сенсбилизатора. Совпадение спектров поглощения исследуемых ППК также свидетельствует о том, что их диэлектрическая проницаемость ϵ одинакова.

Во всех исследованных образцах фототок линейно зависит от I и $|j_{\text{ph}}|$ не зависит от полярности U . Последнее означает, что в j_{ph} нет добавки инжекционных токов неравновесных носителей из электрических контактов, а фототок определяется фотогенерацией носителей из молекул СВПЗ1 и их транспортом по карбазолильным фрагментам ППК. Однако $|j_{\text{ph}}|$ нелинейно зависит от U и увеличивается при переходе от ППК на основе MePh-Si-(ПЭПК)_2 к ППК на основе Ph-Si-(ПЭПК)_3 и Si-(ПЭПК)_4 . На рис. 1, *б* кривыми *1—3* представлены графики

зависимости $\lg j_{\text{ph}}$ от $E^{1/2}$, где $E = U/L$ — напряженность электрического поля в ППК. В используемых координатах графики зависимости $\lg j_{\text{ph}} - E^{1/2}$ линейны, что позволяет для анализа результатов использовать ранее разработанные модельные представления [11, 12] о фотогенерации и транспорте неравновесных носителей заряда в ППК. Ранее установлено, что рассматриваемую зависимость j_{ph} от E можно представить в аналитическом виде:

$$j_{\text{ph}}(E, T) \sim \exp(-(W_{0\text{ph}} - \beta E^{1/2})/k_{\text{B}}T_{\text{eff}}), \quad (1)$$

где $W_{0\text{ph}}$ — энергия активации фототока, которая в карбазолсодержащих ППК может изменяться в зависимости от используемых центров фотогенерации; $\beta = (q^3/\pi\epsilon\epsilon_0)^{1/2}$ — коэффициент, равный постоянной Пула — Френкеля [11, 12]; k_{B} — постоянная Больцмана; $T_{\text{eff}}^{-1} = (T^{-1} - T_0^{-1})$ — эффективная температура, которая рассчитывается с учетом температуры T_0 . Величина T_0 обычно определяется экспериментально как температура, при которой пересекаются графики зависимости $\lg j_{\text{ph}} - T^{-1}$ [11, 12] в области больших T , измеренные для различных E . Для карбазолсодержащих ППК $T_0 \approx 490$ К. Рассчитанное из тангенса угла наклона прямых *1—3* (рис. 1, *б*) значение β в выражении (1) составляет $(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ эВ(В/м)}^{-1}$ и близко к постоянной Пула — Френкеля. Поэтому следует считать, что увеличение j_{ph} при переходе от ППК на основе MePh-Si-(ПЭПК)_2 к ППК на основе Ph-Si-(ПЭПК)_3 и Si-(ПЭПК)_4 не связано с первой стадией фотогенерации (образование ЭДП), а происходит вследствие изменения условий транспорта носителей заряда в пленках исследуемых олигомеров, а именно μ_{eff} .

О влиянии структуры олигомеров на транспорт носителей заряда в ППК свидетельствуют результаты исследований диэлектрических характеристик, которые представлены кривыми *1'—3'* на рис. 1, *б*. С увеличением частоты переменного синусоидального электрического напряжения f величина $\text{tg } \delta$ уменьшается, что указывает на наличие в ППК подвижных электрических зарядов. Влияние этих зарядов на диэлектрические свойства более заметно (увеличивается наклон кривых *1'—3'* на рис. 1, *б*) при переходе от ППК на основе MePh-Si-(ПЭПК)_2 к ППК на основе Ph-Si-(ПЭПК)_3 и Si-(ПЭПК)_4 . При условии, что эффективность фотогенерации и концентрация ЭДП в исследуемых ППК одинакова, следует предполагать, что в указанном ряду ППК возрастает эффективная подвижность носителей заряда μ_{eff} . Последнее подтверждается результатами исследований ско-

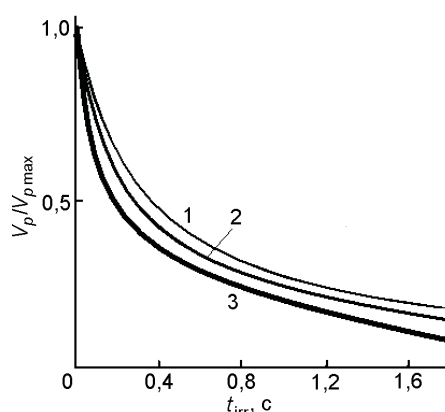


Рис. 2. Графики зависимости $V_p/V_{p\max}$ — t_{irr} в образцах со свободной поверхностью пленок MePh-Si-(ПЭПК)₂ + 3 % мас. СВПЗ1 (1), Ph-Si-(ПЭПК)₃ + 3 % мас. СВПЗ1 (2), Si-(ПЭПК)₄ + 3 % мас. СВПЗ1 (3).

рости спада поверхностного потенциала ППК под действием света (рис. 2). После зарядки в коронном разряде поверхности ППК скорость спада поверхностного потенциала незначительна, практически одинакова для всех исследуемых ППК и определяется их электропроводностью. При облучении ППК светом поверхностный потенциал быстро уменьшается, но зависимость V_p от t_{irr} нельзя описать простой экспоненциальной функцией. Последнее связано с тем, что спад поверхностного потенциала вызван фотогенерацией ЭДП и движением неравновесных носителей заряда к собирающим контактам в электрическом поле, силовые линии которого направлены перпендикулярно к плоскостям контактов. Так как подвижность μ_{eff} неравновесных носителей заряда в карбазолилсодержащих ППК зависит от E [11, 12], то с течением времени t_{irr} происходит уменьшение E и, как следствие, уменьшение μ_{eff} . При переходе от ППК на основе MePh-Si-(ПЭПК)₂ к ППК на основе Ph-Si-(ПЭПК)₃ и Si-(ПЭПК)₄ уменьшается величина $t_{1/2}$ от $0,4 \pm 0,02$ до $0,2 \pm 0,02$ с, что может быть объяснено увеличением μ_{eff} в ряду исследуемых олигомеров.

На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что при переходе от ППК на основе MePh-Si-(ПЭПК)₂ к ППК на основе Ph-Si-(ПЭПК)₃ и Si-(ПЭПК)₄ увеличивается μ_{eff} . При малых концентрациях сенсибилизатора в карбазолсодержащих ППК μ_{eff} определяется в основном транспортом дырок по карбазольным фрагментам. Так как для синтеза олигомеров использован один и тот же исходный поли-N-эпоксипропилкарбазол, то длина «лучей», содержащих карбазолильные фрагменты, в этих олигомерах одинакова. В рассматриваемом ряду олигомеров уменьшается концент-

рация атомов кремния, что, вообще-то, должно приводить к уменьшению среднего расстояния между карбазолильными фрагментами и, как следствие, к увеличению вероятности переходов дырок между ними. Кроме того, в этом же ряду олигомеров незначительно уменьшается $T_{\text{разм}}$, что также может способствовать увеличению вероятности межфрагментальных переходов дырок из-за увеличения числа колебательных состояний.

Однако может быть и более существенная причина увеличения μ_{eff} в ряду ППК на основе MePh-Si-(ПЭПК)₂, Ph-Si-(ПЭПК)₃, Si-(ПЭПК)₄. В изотропных ППК переходы дырок осуществляются как между карбазольными фрагментами в одной молекуле олигомера, так и между фрагментами из соседних молекул. Если молекулы содержат большее число донорных фрагментов, то, по всей видимости, транспорт дырок будет более эффективным, так как уменьшается число энергетических барьеров, которые необходимо преодолеть дыркам для перехода на соседние молекулы. Кроме того, с увеличением числа карбазолильных фрагментов в одной молекуле в ряду MePh-Si-(ПЭПК)₂, Ph-Si-(ПЭПК)₃, Si-(ПЭПК)₄ может быть уменьшение вероятности захвата движущихся дырок в энергетические ловушки, которые контролируют транспорт дырок. Такими ловушками выступают физические димеры сэндвичевого строения карбазолильных фрагментов, для которых величина потенциала ионизации на $\sim 0,3$ эВ меньше по сравнению с карбазолильными фрагментами, не входящими в димеры [12]. В карбазолилсодержащих полимерах и олигомерах димеры образуются концевыми карбазолильными группами из-за более благоприятного их стерического расположения для взаимодействия с соседними фрагментами. Следовательно, с увеличением числа «лучей» в молекулах разветвленных олигомеров должна увеличиваться μ_{eff} . Полученные нами результаты соответствуют таким представлениям, и их нужно учитывать при разработке новых информационных сред.

Литература

1. *Springer handbook of electronic and photonic materials* / Ed. S. Kasap, P. Capper. — Berlin; Heidelberg : Springer, 2006.
2. Разумов В. Ф. // Изв. РАН. Сер. физ. — 2012. — 76, № 2. — С. 223—226.
3. Алферов Ж. И. // Успехи химии. — 2013. — 82, № 7. — С. 587—596.
4. Булавко Г. В., Ищенко А. А. // Успехи химии. — 2014. — 83, № 7. — С. 575—599.
5. Davidenko N. A., Davidenko I. I., Ishchenko A. A. et al. // *Materialwiss. und Werkst.* — 2016. — 47, N 4. — P. 360—366.

6. Ковалев А. И., Кушакова Н. С., Шаповалов А. В. и др. // Успехи химии. — 2014. — **83**, № 11. — С. 1062—1089.
7. Kasyanyuk D., Davidenko N., Kurioz Yu. et al. // Opt. Expr. — 2015. — **23**, N 20. — P. 26660—26669.
8. Gudeika D., Volyniuk D., Grazulevicius J. V. et al. // Dyes and Pigments. — 2016. — **130**. — P. 298—305.
9. Ivaniuk K., Cherpak V., Stakhira P. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2016. — **120**, N 11. — P. 6206—6217.
10. Davidenko N. A., Davidenko I. I., Studzinsky S. L. et al. // Appl. Opt. — 2016. — **55**, N 12. — P. B31—B35.
11. Давиденко Н. А., Ищенко А. А., Кубишинский Н. Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. — К.: Наук. думка, 2005.
12. Pope M., Swenberg C. E. Electronic processes in organic crystals and polymers. — Oxford: Univ. press, 1999.
13. Davidenko N. A., Getmanchuk Yu. P., Mokrinskaya E. V. et al. // Appl. Opt. — 2014. — **53**, N 10. — P. B242—B247.
14. Давиденко Н. А., Ищенко А. А., Костенко Л. И. и др. // Физика и техника полупроводников. — 2004. — **38**, № 5. — С. 610—615.
15. Давиденко Н. А., Давиденко И. И., Кравченко В. В. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. — 2016. — **83**, № 4. — С. 647—651.

Поступила в редакцию 22 июня 2016 г.

В окончательном варианте 4 июля 2016 г.

Вплив структури розгалужених карбазолільних олігомерів на фотопровідність плівкових композитів на їх основі

М. О. Давиденко¹, І. І. Давиденко¹, В. В. Кравченко², О. В. Мокринська¹, В. О. Павлов¹, С. Л. Студзинський¹, Л. С. Тонкопієва¹, М. Г. Чуприна¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64, Київ 01601, Україна. E-mail: ndav@univ.kiev.ua

² Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
Харківське шосе, 50, Київ 02160, Україна

Досліджено фотопровідність плівкових композитів на основі розгалужених карбазоліловмісних олігомерів з центром розгалуження на атомі кремнію. Знайдено зростання фотоструму і зменшення часу фотовідгуку плівкових композитів при переході до олігомерів більшої розгалуженості. Зроблено припущення, що збільшення фотопровідності зумовлено зростанням ефективної рухливості дірок.

Ключові слова: карбазоліловмісні олігомери, інформаційні середовища, плівкові композити, фотопровідність, фотогенерація, рухливість дірок.

Effect of Structure of Branched Carbazolyl Oligomers on the Photoconductivity of Film Composites on Their Base

N. A. Davidenko¹, I. I. Davidenko¹, V. V. Kravchenko², E. V. Mokrinskaya¹, V. A. Pavlov¹, S. L. Studzinsky¹, L. S. Tonkopiieva¹, N. G. Chuprina¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv
Vul. Volodymyrska, 64, Kyiv 01601, Ukraine. E-mail: ndav@univ.kiev.ua

² Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Kharkivske Shose, 50, Kyiv 02160, Ukraine

The features of photoconductivity of the film composites based on branched carbazolyl containing oligomers with branching center on silicon atom are investigated. Growth of the photocurrent and decrease of the photoresponse time in the film composites during the transition to more branching oligomers was detected. It was supposed that increase of the photoconductivity is caused by the growth of the effective holes mobility.

Key words: carbazolyl containing oligomers, information media, film composites, photoconductivity, photogeneration, holes mobility.