

А. В. Мисевич, доцент; И. П. Ильюшонок, доцент; А. Е. Почтенный, вед. науч. сотрудник

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПЕРИЛЕНОВЫХ ПИГМЕНТОВ

The photoconductivity of nanocomposite thin films of perylenetetracarboxylic dianhydride – polystyrene (PTCDA – PS) and N,N'-bismethyl-perylenetetracarboxylic diimide – lead phthalocyanine (Me-PTCDI – PbPc) was investigated. The experimental data is compared with data of Kelvin force microscopy, optical and dark electrical measurements. PTCDA photoconductivity measurements show that the decreasing of PTCDA concentration in composite below the percolation threshold decreases the relative photoresponse. The photoconductivity of Me-PTCDI – PbPc composite films was excited by light wavelengths from absorption areas of both components. It is caused possible due to charge carriers injection from low-conducted Me-PTCDI component into the more conductive PbPc component as well as due to photoexcitation of infinite cluster of light absorbed component.

Введение. Тонкие пленки периленовых пигментов используются в таких элементах органической электроники, как светоизлучающие диоды и солнечные батареи [1]. Недостаточная эффективность подобных устройств требует поиска путей для улучшения свойств входящих в эти устройства активных слоев [2]. Одним из таких путей может служить формирование тонкопленочных нанокомпозитных слоев на основе периленовых пигментов.

Цель данной работы – изучить явление фотопроводимости в двухкомпонентных тонкопленочных нанокомпозитных структурах: диангидрид перилентетракарбоновой кислоты – полистирол (PTCDA – PS) и N,N'-диметилдиимид перилентетракарбоновой кислоты – фталоцианин свинца (Me-PTCDI – PbPc); сопоставить полученные результаты с результатами исследования поверхности этих пленок методом Кельвина в условиях фотовозбуждения, а также с результатами исследования оптических и темновых электрофизических свойств.

Экспериментальная часть. Композитные пленки PTCDA – PS и Me-PTCDI – PbPc толщиной 50 нм были получены методом лазерного распыления в вакууме [3]. При получении пленок PTCDA – PS массовая доля PTCDA в распыляемой мишени составляла 20, 10 и 5%, а при получении пленок Me-PTCDI – PbPc массовые доли компонентов в распыляемой мишени были одинаковыми. Для исследования поверхности методом Кельвина пленки осаждались на стеклянные подложки, покрытые слоем проводящего оксида олова и индия, а для исследования электрофизических свойств – на подложки из полированного поликора с предварительно сформированной на них системой встречно-штыревых никелевых электродов.

Спектры поглощения пленок в видимой области спектра измерялись спектрофотометром SPECORD M40 (Carl Zeiss Jena, Германия).

Локальный поверхностный потенциал пленок на основе PTCDA измерялся методом Кельвина с помощью атомно-силового микро-

скопа Solver PRO (НТ-МДТ, Россия) с использованием проводящего зонда в условиях прерывистого освещения зеленым светодиодом с максимумом спектральной плотности энергетической светимости на длине волны 524 нм, что соответствует области собственного поглощения PTCDA. Свет включался и выключался непосредственно в процессе сканирования поверхности.

Для исследования электрофизических свойств пленок на основе PTCDA применялся метод циклической термодесорбции [4]. В результате были получены температурные зависимости проводимости при различных концентрациях адсорбированных примесей.

Фотопроводимость композитных пленок измерялась в воздухе при комнатной температуре на постоянном токе при напряженности электрического поля 10^5 В/м. Пленки освещались светодиодами, спектральная плотность энергетической светимости которых имеет максимумы при длинах волн: 524 нм – для зеленого светодиода и 660 нм – для красного светодиода. Спектр излучения зеленого светодиода лежит в области собственного поглощения PTCDA и Me-PTCDI, а спектр излучения красного светодиода – в области собственного поглощения PbPc. Энергетическая освещенность пленок при номинальных режимах светодиодов составляла 80 Вт/м^2 для зеленого светодиода и 400 Вт/м^2 для красного светодиода. Относительная освещенность поверхности (отношение действительной освещенности к номинальной) определялась по калибровочному графику, исходя из значений силы тока в светодиодах.

Результаты и их обсуждение. Оптические спектры показывают, что формирование композитных пленок PTCDA – PS и Me-PTCDI – PbPc методом лазерного распыления существенно не изменяет энергию межмолекулярного взаимодействия в этих пленках по сравнению с однокомпонентными. Это означает, что пигменты диспергированы в композитной пленке в виде кластеров, сохраняющих оптические свойства конденсированной фазы.

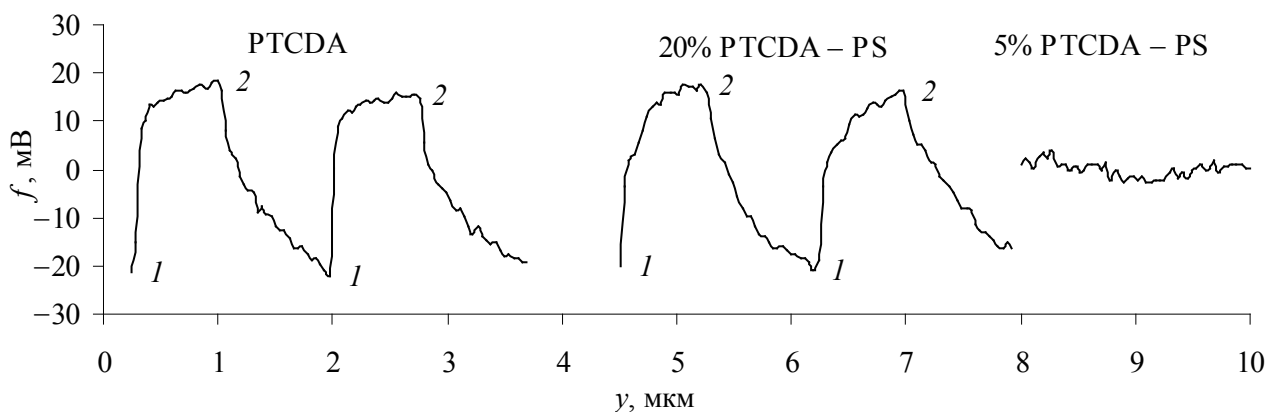


Рис. 1. Профили поверхностного потенциала пленок PTCDA и его композитов с полистиролом. По горизонтальной оси – координата вдоль поверхности, по вертикальной – отклонение поверхностного потенциала от среднего значения. Свет включался в точках 1 и выключался в точках 2

На рис. 1 показаны приведенные к среднему значению, равному нулю, профили поверхностного потенциала пленок PTCDA и его композитов с полистиролом. Эти профили показывают, что если в пленках PTCDA и композита 20% PTCDA – PS наблюдается фотоотклик поверхностного потенциала, то в пленке 5% PTCDA – PS такой фотоотклик отсутствует. Учитывая, что теоретическое значение порога протекания (объемной доли проводящего компонента) для статистических композитов со сферическими частицами равно 0,17, можно предположить, что пленки композита 20% PTCDA – PS содержат бесконечный кластер частиц PTCDA, а в пленках 5% PTCDA – PS такой кластер отсутствует, и их проводимость определяется уже не свойствами кластера PTCDA, а свойствами полимерной матрицы. Увеличение поверхностного потенциала при освещении свидетельствует о том, что поглощение света вызывает опускание уровня Ферми по шкале энергии, следовательно, проводимость пленок на основе PTCDA является проводимостью *n*-типа.

На рис. 2 представлена полученная методом циклической термодесорбции взаимосвязь между предэкспоненциальным множителем температурной зависимости проводимости G_0 и энергией активации проводимости E_a для пленок PTCDA и композитных пленок PTCDA – PS. Точки 1 соответствуют наибольшим концентрациям адсорбированных примесей, а точки 2 – наименьшим. При десорбции примесей происходит одновременное снижение энергии активации проводимости E_a и предэкспоненциального множителя G_0 . Согласно модели прыжковой проводимости [5], которая достаточно хорошо описывает электрофизические свойства тонких пленок периленовых пигментов [4], уменьшение G_0 обусловлено снижением концентрации центров локализации, по которым происходит элек-

троперенос. При десорбции примесей уменьшается концентрация примесных состояний и, следовательно, электроперенос в пленках PTCDA и PTCDA – PS идет по примесным центрам локализации.

По мере сокращения содержания в композитной пленке пигмента PTCDA зависимости на рис. 2 опускаются ниже по шкале $\ln G_0$, что объясняется уменьшением объемной доли проводящей фазы композита. При этом наклон зависимостей для пленки PTCDA и пленки 20% PTCDA – PS примерно одинаков, что подтверждает наличие в композитной пленке бесконечного кластера PTCDA. Отсутствие бесконечного кластера PTCDA в композитных пленках 10% PTCDA – PS и 5% PTCDA – PS подтверждается тем, что наклон зависимостей $\ln G_0 - E_a$ для этих пленок примерно в 2 раза меньше, чем для пленок PTCDA и композитных пленок 20% PTCDA – PS.

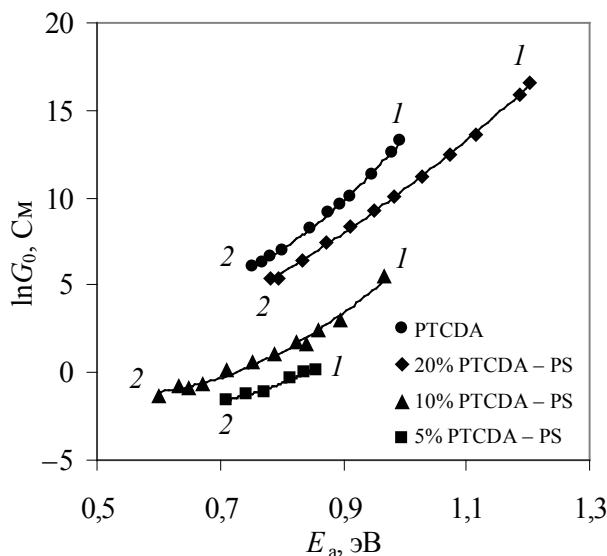


Рис. 2. Зависимость между предэкспоненциальным множителем G_0 и энергией активации E_a для пленок PTCDA и пленок PTCDA – PS

В таблице приведены значения относительного фотоотклика R_f для исследуемых композитных пленок на освещение зеленым и красным светодиодами. Возбуждение фотопроводимости в пленках композита PTCDA – PS при освещении зеленым светодиодом обусловлено генерацией носителей заряда в кластерах PTCDA. При этом в композитных пленках 20% PTCDA – PS фотопроводимость происходит по бесконечному кластеру PTCDA, а в композитных пленках 10% PTCDA – PS и 5% PTCDA – PS фотопроводимость контролируется полимерной матрицей, в которую носители заряда инжектируются из кластеров PTCDA. Уменьшение относительного фотоотклика на зеленый свет при снижении содержания PTCDA в композитной пленке связано с разрушением бесконечного фотопроводящего кластера PTCDA.

Таблица

Относительный фотоотклик R_f при освещении пленок зеленым и красным светодиодами

Материал пленки	R_f	
	Зеленый светодиод	Красный светодиод
PTCDA	655,0	16,7
20% PTCDA – PS	137,5	6,4
5% PTCDA – PS	17,6	–
Me-PTCDI – PbPc	102,2	23,5

В пленках композита Me-PTCDI – PbPc, выдержанных в воздухе при комнатной температуре, т. е. при высокой концентрации адсорбированных примесей, фотопроводимость возбуждается как красным, так и зеленым светодиодом. Исследования методом циклической термодесорбции композитных пленок Me-PTCDI – PbPc, выполненные нами ранее [4], показали, что без фотовозбуждения в пленках композита Me-PTCDI – PbPc при высоких концентрациях адсорбированных примесей проводящей фазой является бесконечный кластер фталоцианина свинца. Следовательно, возбуждение фотопроводимости красным светодиодом в пленках композита Me-PTCDI – PbPc обусловлено наличием непрерывного кластера частиц PbPc. При освещении зеленым светодиодом фотопроводимость возникает либо непосредственно в бесконечном кластере Me-PTCDI, который без фотовозбуждения при данных условиях не является проводящим, либо инжекцией носителей заряда, генерируемых в Me-PTCDI, в проводящий кластер PbPc.

Заключение. В композитных пленках PTCDA – PS и Me-PTCDI – PbPc пигменты диспергированы не на молекулярном уровне, а в виде кластеров, сохраняющих оптические свойства конденсированной фазы.

Измерения поверхностного потенциала методом сканирующей микроскопии Кельвина

показали, что пленки PTCDA и 20% PTCDA – PS имеют проводимость n -типа, и частицы PTCDA образуют бесконечный кластер. В пленках 5% PTCDA – PS бесконечный кластер не образуется.

Измерения темновых электрофизических свойств композитных пленок на основе PTCDA показали, что в пленках 20% PTCDA – PS реализуется прыжковая проводимость по примесным состояниям бесконечного кластера PTCDA, а в пленках 10% PTCDA – PS и 5% PTCDA – PS прыжковая проводимость обусловлена примесными состояниями слабопроводящей полимерной матрицы.

Исследование фотопроводимости пленок на основе PTCDA показало, что при уменьшении содержания PTCDA в композитной пленке относительный фотоотклик на зеленый свет снижается, что связано с уменьшением объема бесконечного фотопроводящего кластера PTCDA, а при снижении содержания PTCDA ниже порога протекания – с разрушением бесконечного фотопроводящего кластера PTCDA.

В пленках композита Me-PTCDI – PbPc фотопроводимость возбуждается светом с длинами волн, соответствующими области поглощения обеих компонент. Это может быть связано как с фотовозбуждением бесконечного кластера поглощающей свет компоненты, так и с инжекцией носителей заряда из менее проводящей компоненты Me-PTCDI в более проводящую компоненту PbPc.

Полученные результаты показывают перспективность применения композитных пленок на основе периленовых пигментов в таких элементах органической электроники, как светоизлучающие диоды и солнечные батареи.

Литература

1. Forrest, S. R. Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques / S. R. Forrest // Chem. Rev. – 1997. – Vol. 97. – P. 1793–1896.
2. Shaw, J. M. Organic electronics: Introduction / J. M. Shaw, P. F. Seidler // IBM J. Res. & Dev. – 2001. – Vol. 45, № 1. – P. 3–9.
3. Laser beam synthesis of copper phthalocyanine based films with low dimensional structuring / A. V. Misevich [et al.] // Interaction of Radiation with Solids: Proc. 4th Int. Conf., Minsk, Belarus, 3–5 October 2001 / Belarussian State University. – Minsk, 2001. – P. 360–362.
4. Мисевич, А. В. Адсорбционно-резистивные свойства композитных пленок на основе периленовых пигментов / А. В. Мисевич, А. Е. Почтенный, А. Н. Лаппо // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2007. – Вып. XV. – С. 75–78.
5. Шкловский, Б. И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. – М.: Наука, 1979. – 416 с.