

# Электрические и оптические свойства композитов на основе производных карбазола и частиц кремния

© А.Н. Алешин, Е.Л. Александрова, И.П. Щербаков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 5 сентября 2007 г.)

Исследованы электрические и оптические свойства полимер-кремниевых композитов в зависимости от способа введения частиц. Показано, что как в случае частиц кремния, диспергированных в карбазолсодержащей полимерной матрице, так и в случае чистого полимера ВАХ нелинейны и несимметричны (ВАХ карбазолсодержащего полиорганосилоксана, имеющего в мономерном звене атомы кремния, имеют более симметричный характер). Во всех случаях ВАХ описываются степенными зависимостями  $I(V) \sim V^p$  с тремя различными наклонами для различных интервалов напряжений, что напоминает поведение, обусловленное механизмом токов, ограниченных объемным зарядом. Показано, что по люминесцентным свойствам карбазолсодержащий полиорганосилоксан аналогичен карбазолсодержащей полимерной матрице с диспергированными частицами кремния. Полученные результаты свидетельствуют о переносе заряда между полимером и наночастицами кремния в случае диспергированных наночастиц и об образовании межцепочечного комплекса с переносом заряда в случае химически связанного кремния.

Работа выполнена при поддержке подпрограммы Президиума РАН „Полифункциональные материалы для молекулярной электроники“ и гранта РФФИ № 07-03-00215.

PACS: 73.61.Ph, 78.55.Kz, 78.66.Qn, 78.67.Bf

## 1. Введение

Создание композиционных материалов на основе светоизлучающих полимеров и неорганических наночастиц является перспективным и быстро развивающимся направлением органической электроники [1]. Такие наноструктурированные композиты при использовании их в качестве активных слоев светоизлучающих диодов позволяют совмещать и комбинировать в одном приборе излучение от обоих компонентов. В более ранних работах было показано, что использование специально приготовленных наночастиц кремния, введенных в непроводящие кремнийсодержащие матрицы, такие как нитриды или оксиды Si, а также аморфный Si [2–5], приводило к увеличению квантовой эффективности электролюминесценции светодиодов на основе таких материалов. Однако подобные матрицы требовали приложения высокого напряжения для инжекции зарядов в композит из-за наличия высоких потенциальных барьеров на границе с контактами. Недавние исследования показали перспективность использования карбазолсодержащих полимерных матриц с диспергированными наночастицами Si, что приводило к снижению рабочего напряжения светодиодов и увеличению эффективности люминесценции всей структуры [6]. По сравнению с другими используемыми для этих целей полупроводниковыми наночастицами, такими как CdSe, введение в полимерную матрицу наночастиц Si с шириной запрещенной зоны  $E_g \sim 1.8 \text{ eV}$  (690 nm) в качестве излучателя красного света имеет существенные преимущества. Наночастицы Si менее токсичные, чем CdSe, имеют большую, чем последние, квантовую эффективность люминесценции в

композитах [7], а также более стабильны к воздействию окружающей среды. Композиты на основе производных широкозонного полимера — поливинилкарбазола (ПВК) с  $E_g \sim 3.6 \text{ eV}$  (3.44 nm), излучающего в синей области спектра, — и специально обработанных частиц Si со слоем окисла — Si/SiO<sub>2</sub> — перспективны для дальнейшего развития технологии органических светодиодов с гибридным активным слоем.

Целью настоящей работы являлось исследование электрических и оптических (люминесцентных) свойств полимер-кремниевых композитов, перспективных для создания композитных активных слоев для светодиодов, а также изучение влияния на свойства композитов способа введения частиц Si (диспергированных в полимерной матрице или химически связанных с полимером).

## 2. Образцы и методика исследований

В качестве полимерной матрицы нами исследовался полиэпоксипропилкарбазол (ПЭПК) [8], являющийся аналогом ПВК [9,10], с диспергированными в нем наночастицами кремния. Другим исследуемым полимером являлся линейный карбазолсодержащий полиорганосилоксан (КСПО) [11], который по своей химической структуре близок к ПЭПК. Однако в отличие от ПЭПК в КСПО атомы кремния введены в полимерную цепь при синтезе. На рис. 1 показаны химические структуры исследуемых полимеров. Следует отметить, что свойства этих полимеров были достаточно хорошо исследованы ранее, так как они использовались в качестве фотопроводящего материала в электрофотографических носителях

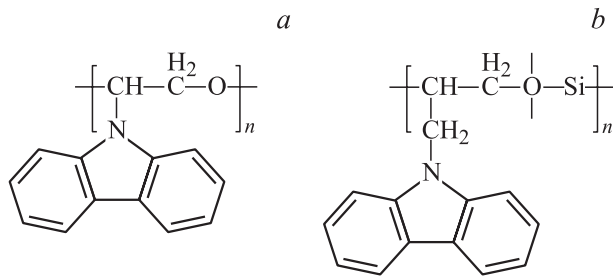


Рис. 1. Химическая структура ПЭПК (а) и КСПО (b).

информации. Наличие в мономерном звене ПЭПК атома кислорода делает этот полимер более устойчивым к окислению по сравнению с ПВК, что обуславливает более стабильные электрические и оптические характеристики. Что касается второго полимера, то в настоящей работе использовался линейный, а не трех- или четырехлучевой КСПО, так как наличие в нем свободных двух из четырех химических связей атома кремния должно, по нашему мнению, обеспечить люминесцентные характеристики, близкие к характеристикам наночастиц кремния, диспергированных в полимере. Кроме того, введение атомов Si в полимерную цепь позволяет достичь однородности распределения частиц по объему полимерной матрицы и избежать образования агрегатов в такой системе.

Для приготовления слоев КСПО полимер растворялся в хлороформе. Полученный раствор наносился методом центрифугирования на подложки Si с окисным слоем  $SiO_2$  и с термическим напыленными контактами Au. Для приготовления композита на основе ПЭПК нами использовались специально обработанные частицы гидрогенизированного Si с поверхностным окисным слоем — Si— $SiO_2$ . Суммарный диаметр таких частиц составлял от 800 до 1000 nm. ПЭПК растворялся в хлороформе, параллельно готовился коллоидный раствор Si— $SiO_2$ -частиц в хлороформе. Равные объемы растворов ПЭПК и Si— $SiO_2$ -частиц в хлороформе смешивались с помощью ультразвуковой установки ( $f \sim 22$  kHz) в течение 10 min. При этом концентрация Si— $SiO_2$ -частиц в ПЭПК составляла от 1 до 10wt%. Слои наносились из 20% раствора композита ПЭПК—Si в хлороформе на Si— $SiO_2$ -подложки с контактами Au (расстояние между контактами 30  $\mu m$ ) методом центрифугирования и затем высушивались при 100°C в течение 30 min. Толщина композитных слоев составляла 0.2–0.4  $\mu m$ .

Для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцы закреплялись на держателе азотного криостата; подводящие серебряные провода крепились к золотым электродам с помощью углеродной пасты. Измерения ВАХ проводились в вакууме при 300 K на постоянном токе в диапазоне от 0 до 50 V с использованием автоматизированной установки. При проведении люминесцентных исследований образцы облучались импульсным ультрафиолетовым азотным лазером ЛГИ-21 с длиной

волны 337.1 nm, длительностью импульса  $\sim 10^{-8}$  s и плотностью энергии в импульсе более  $10^{-4}$  J/cm<sup>2</sup>. Луч лазера диаметром в несколько микрон фокусировался на участке композитного слоя между золотыми электродами, как показано на вставке к рис. 2, а. Зеркальный монохроматор SPM-2, используемый в качестве анализатора спектра излучения образца, имел спектральное разрешение  $\sim 0.05$  nm. Сигнал фото- и электролюминесценции образцов регистрировался с помощью ФЭУ-136, обладающего чувствительностью в спектральном диапазоне 300–830 nm. Разрешающая способность всей установки составляла  $\sim 2$  nm. Спектры фото- и электролюминесценции были измерены при приложении к исследуемым образцам электрических полей от 0 до  $5 \cdot 10^4$  V/cm.

### 3. Полученные результаты и обсуждение

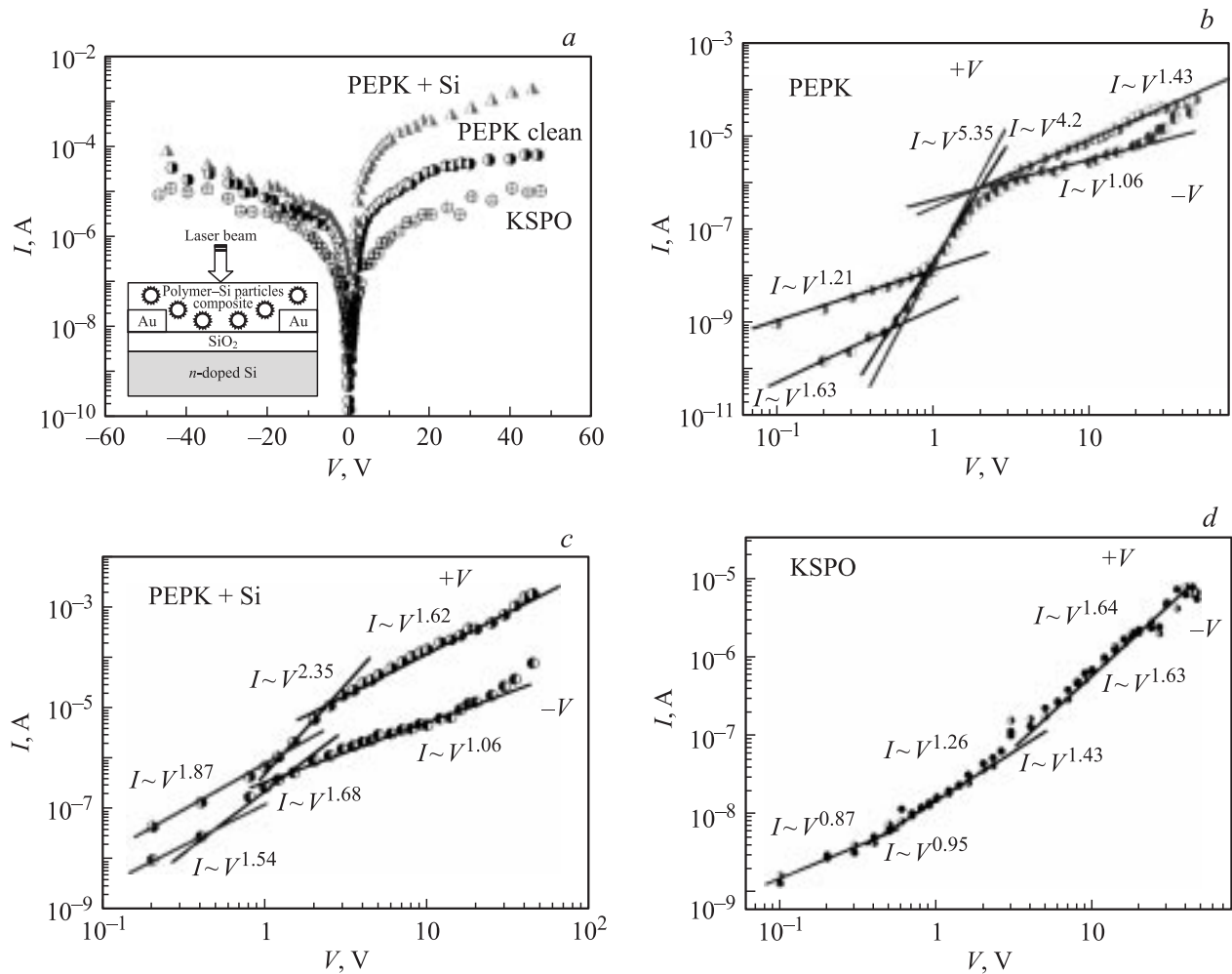
ВАХ изученных карбазолсодержащих полимерных систем приведены на рис. 2, а. На рис. 2, b–d показаны обработки этих ВАХ для каждой из систем в двойном логарифмическом масштабе. Как видно из этих графиков, ВАХ всех полимеров нелинейны и состоят из нескольких участков, каждый из которых описывается зависимостью

$$I(V) \sim V^p, \quad (1)$$

где  $I$  — ток через образец,  $V$  — напряжение, приложенное к образцу.

Как видно из рис. 2, b, для чистого ПЭПК ВАХ несимметричны и имеют три участка с различными наклонами  $p$  в зависимости от приложенного потенциала: начальный (при  $V < 1$  V) с  $p = 1.2–1.6$ , промежуточный (при  $V \sim 1–2$  V) с  $p \sim 4–5$  и завершающий (при  $V > 2–3$  V) с  $p \sim 1.0–1.4$ . ВАХ пленок ПЭПК с диспергированными наночастицами Si (рис. 2, a, c) обладают еще более ярко выраженной несимметричностью относительно приложения положительного и отрицательного потенциалов. Как и в случае чистого ПЭПК, имеются три участка с различными наклонами. На начальном участке (при  $V < 0.8$  V) с  $p \sim 1.5–1.9$ , на промежуточном (при  $V \sim 1–2$  V)  $p \sim 1.7–2.4$  и на завершающем (при  $V > 2$  V)  $p \sim 1.0–1.6$ . Что касается карбазолсодержащего полимера с химически введенными атомами Si — КСПО, то его ВАХ, приведенные на рис. 2, d, практически симметричны и характеризуются тремя близкими по величине наклонами в интервалах от 0.1 до 0.5 V ( $p \sim 0.9$ ), 0.5–3 V ( $p \sim 1.3–1.4$ ) и 3–50 V ( $p \sim 1.6$ ).

Наблюдаемые нами ВАХ для пленок ПЭПК с диспергированными наночастицами Si (и частично для чистого ПЭПК) являются характерными для неоднородных гетероструктур на основе композитов полимер–неорганические наночастицы. Полученные результаты качественно напоминают ВАХ тонких пленок полифениленвинилена (ПФВ), которые объясняются в рамках



**Рис. 2.** ВАХ образцов при приложении положительного и отрицательного потенциалов при 300 К. *a* — сводный график ВАХ для пленок чистого ПЭПК; ПЭПК с введенными наночастицами Si и КСПО; *b* — ВАХ чистого ПЭПК; *c* — ВАХ ПЭПК с введенными наночастицами Si; *d* — ВАХ КСПО. На вставке — геометрия эксперимента.

транспортного механизма, определяемого токами, ограниченными пространственным зарядом (ТОПЗ) [12,13]. Отсутствие ярко выраженной асимметричности ВАХ для КСПО свидетельствует об ином механизме транспорта носителей и отсутствии барьеров, преодолеваемых носителем заряда, которые имеются в случае механической смеси полимера и наночастиц. В случае композитных пленок ПЭПК с диспергированными частицами Si ВАХ также свидетельствуют об инжекции носителей заряда из золотых электродов в полимерную матрицу. Согласно нашим оценкам, плотность тока в таких образцах при  $V \sim 10$  В достигает  $10^3$  А/см<sup>2</sup>. Как видно из рис. 2, *a*, плотность тока в композитных пленках более чем на порядок величины превышает плотность тока в чистом ПЭПК и более чем на два порядка плотность тока в КСПО при том же приложенном потенциале. Мы полагаем, что такие различия в электрических свойствах пленок ПЭПК с диспергированными частицами кремния, пленок чистого ПЭПК и пленок КСПО свидетельствуют о существенных структурных

изменениях, происходящих при введении наночастиц в полимерную матрицу. На наш взгляд, высокие значения плотности тока, наблюдаемые в композитных пленках полимер-наночастицы, являются следствием суперпозиции нескольких транспортных механизмов, таких как ТОПЗ, инжекция из контактов и, возможно, перколяционный механизм транспорта по границам ПЭПК-кремниевые частицы. Можно ожидать, что наблюдаемые особенности ВАХ композитных пленок могут оказывать влияние на их оптические свойства.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) изученных полимерных систем, измеренные при 300 К, приведены на рис. 3. Спектр ФЛ ПЭПК с введенными наночастицами Si (рис. 3, кривая 2) состоит из двух областей, соответствующих компонентам композита. В коротковолновой области спектра наблюдаются максимумы ФЛ при 390, 420 и 450 нм, качественно совпадающие со спектром ФЛ чистого ПЭПК (рис. 3, кривая 1) и обусловленные излучательными процессами в карбазольном хромофоре. В длинноволновой области спектра наблюдаются мак-

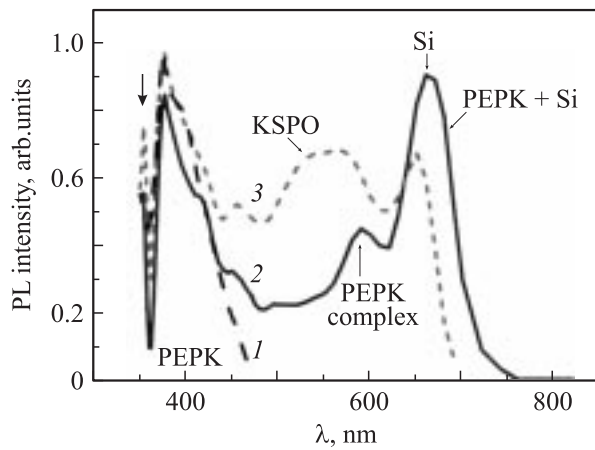


Рис. 3. Спектры ФЛ при 300 К. 1 — ПЭПК; 2 — ПЭПК с введенными наночастицами Si; 3 — КСПО.

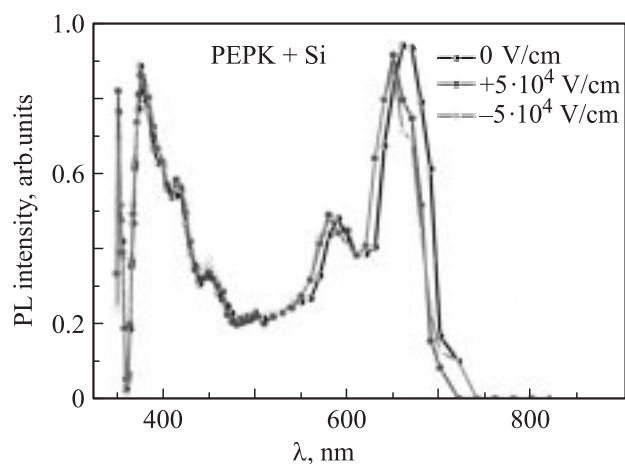


Рис. 4. Спектры ФЛ для ПЭПК с введенными наночастицами Si при различных значениях электрического поля.

симумы ФЛ при 570–590 и 650–680 nm. Наиболее длинноволновая полоса (при 650–680 nm) обусловлена излучением частиц Si, а полоса в области 570–590 nm, как и в случае ПВК [14], — образованием агломератов ПЭПК. Как видно из вставки к рис. 2, а и рис. 4, приложение к образцу продольного электрического поля  $\sim 5 \cdot 10^4$  V/cm приводит к смещению максимумов ФЛ при 570–590 и 650–680 nm в сторону меньших длин волн на  $\sim 20$  nm. Полоса, обусловленная излучением карбазольного фрагмента ( $\lambda \sim 380$  nm), не подвержена влиянию электрического поля. Такое поведение спектров ФЛ пленок ПЭПК с наночастицами Si в электрическом поле отличается от наблюдавшегося ранее для композитов на основе производных ПФВ и наночастиц ZnO, где при приложении электрического поля имел место эффект переключения цвета ФЛ [15] или подавления ФЛ от одного из компонентов композита [16]. Однако, как и в случае композитов производных ПФВ с наночастицами ZnO [16], в композитных пленках ПЭПК с наночастица-

ми Si при приложении электрического поля, превышающего  $2 \cdot 10^4$  V/cm, наблюдается электролюминесценция (рис. 5).

Спектры ФЛ пленок КСПО (рис. 3, кривая 3), содержащего в структуре мономерного звена химически связанные атомы Si, также имеют сложную структуру. ФЛ пленок КСПО обусловлена как карбазольными фрагментами (при  $\lambda \leq 450$  nm), так и наличием атомов кремния (при  $\lambda \sim 650$  nm), а также взаимодействием кремния с карбазольными фрагментами полимера (полоса при 530–580 nm), причем уширение для этой полосы более значительное, чем для подобной полосы в ПЭПК с введенными частицами кремния (рис. 3, кривая 2). Такое уширение, по-видимому, связано с внутрицепным взаимодействием  $\pi$ -электронов карбазольного кольца с  $d$ -электронами атома Si, обеспечивающим перенос заряда [17]. Влияние величины приложенного электрического поля именно на спектр узкозонной составляющей композиции (Si и ПЭПК-агломераты) связано, на наш взгляд, с существенным понижением величины барьера между частицами именно в случае более низких барьеров.

На вставке к рис. 5 показаны положения молекулярных орбиталей и зонная структура материалов композита ПЭПК с введенными частицами Si. Как видно из зонной диаграммы, ФЛ в синей области в основном обусловлена прямой LUMO–HOMO-излучательной рекомбинацией в ПЭПК, тогда как ФЛ в красной области связана с излучательной рекомбинацией в наночастицах Si и агломератах ПЭПК. Полученные результаты для ПЭПК с диспергированными в нем наночастицами Si свидетельствуют, на наш взгляд, о переносе заряда между карбазольным фрагментом полимера и наночастицей Si и формировании комплекса с переносом заряда, проявляющегося в спектре ФЛ. Для химически связанного Si также наблюдается образование внутри-

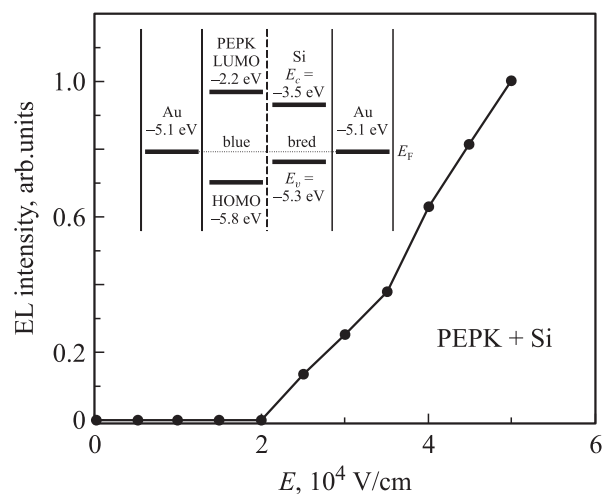


Рис. 5. Зависимость интенсивности электролюминесценции ПЭПК с наночастицами Si от величины напряженности электрического поля. На вставке — зонная диаграмма композита ПЭПК–Si.

цепного комплекса с переносом заряда, регистрируемое по уширению полосы ФЛ.

#### 4. Заключение

Исследованы электрические и оптические, в частности люминесцентные, свойства полимер-кремниевых композитов, перспективных для создания органических светодиодов, в зависимости от способа введения частиц. Показано, что как в случае частиц, диспергированных в карбазолсодержащей полимерной матрице, так и в случае чистого полимера ВАХ при приложении положительного и отрицательного потенциалов нелинейны и несимметричны. Это отличает их от ВАХ карбазолсодержащего полиорганосилоксана, имеющего в мономерном звене атомы Si, где ВАХ имеют более симметричный характер. Во всех случаях ВАХ описываются степенными зависимостями  $I(V) \sim V^p$  с тремя различными наклонами для различных интервалов напряжений, что напоминает поведение, обусловленное механизмом ТОПЗ. Показано, что карбазолсодержащий полиорганосилоксан, имеющий в мономерном звене атомы Si, способные взаимодействовать с матрицей, по своим люминесцентным свойствам аналогичен карбазолсодержащей полимерной матрице с диспергированными в ней частицами Si. Полученные результаты свидетельствуют о переносе заряда между полимером и наночастицами Si в случае диспергированных наночастиц и об образовании межщепочечного комплекса с переносом заряда в случае химически связанного Si.

Авторы выражают благодарность проф. Ю.П. Гетманчуку за предоставление линейного КСПО, Д.И. Ковалеву за предоставление наночастиц гидрогенизированного Si и полезные обсуждения, Э.А. Лебедеву за обсуждение результатов и Г.Ю. Васильевой за помощь в измерениях ВАХ.

#### Список литературы

- [1] S. Coe-Sullivan, W.-K. Woo, J.S. Steckel, M. Bawendi, V. Bulovic. *Org. Electronics* **4**, 123 (2003).
- [2] O. Jambios, H. Rinnert, X. Devaux, M. Vergnat. *J. Appl. Phys.* **98**, 046 105 (2005).
- [3] C. Lui, C. Li, L. Ma, Z. Cao. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 223 111 (2005).
- [4] S. Hazra, I. Sakata, M. Yamanaka, E. Suzuki. *J. Appl. Phys.* **96**, 7532 (2004).
- [5] K. Cho, N. Park, T. Kim, G. Sung. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071 909 (2005).
- [6] R.K. Ligan, L. Mandolini, S.A. Campbell. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 061 116 (2007).
- [7] B. Dabbousi, M. Bawendi, O. Onitsuka, M. Ribner. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1316 (1995).
- [8] В.И. Гайдялис, И.-Б. Сидоравичус. *Литов. физ. сб.* **20**, 47 (1980).
- [9] R.S. Penwell, B.N. Ganguly. *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **13**, 63 (1978).
- [10] J.V. Grazulevicius, P. Stroehriegl, J. Pielichowski. *Prog. Polym. Sci.* **28**, 1297 (2003).
- [11] Ю.П. Гетманчук, И.Д. Лазникова. *Журн. науч. и прикл. фотографии* **38**, 42 (1993).
- [12] K.C. Kao, W. Hwang. *Electrical Transport in Solids*. Pergamon Press, Oxford (1981). 660 p.
- [13] S. Karg, M. Meier, W. Riess. *J. Appl. Phys.* **82**, 1951 (1997).
- [14] W. Klopffer. *Chem. Phys. Lett.* **4**, 193 (1969).
- [15] G.N. Panin, T.W. Kang, A.N. Aleshin, A.N. Baranov, Y.-J. Oh, I.A. Khotina. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 113 114 (2005).
- [16] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, E.L. Alexandrova, E.A. Lebedev. *7th Int. Conf. on Opt. probes of  $\pi$ -conjugated polymers and functional self assemblies*. Book of Abstracts. Turku, Finland (2007). P. 137.
- [17] Н.М. Геллер, Е.Л. Александрова, А.Г. Иванов, В.В. Шамагин. *Высокомолекуляр. соединения А*, в печати.