

Влияние фуллерена на фотогенерацию и перенос носителей заряда в трифениламинсодержащих полиимидах

© Е.Л. Александрова

Всероссийский научный центр „Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“,
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 28 марта 2002 г. Принята к печати 28 марта 2002 г.)

На основе проведенных в широком интервале напряженностей электрического поля $(1-10) \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ и температур $(77-350 \text{ К})$ исследований квантового выхода и дрейфовой подвижности носителей заряда в фуллеренсодержащих тонких пленках сенсibilизированных красителем полиимидов предложен механизм взаимодействия молекул фуллерена с ароматическими фрагментами полиимидов и анионами красителя. Установлено, что фуллерен, являющийся эффективным сенсibilизатором фотоэффекта в ароматических трифениламинсодержащих полиимидах, снижает более чем на порядок светочувствительность и подвижность носителей заряда в полиимиде, сенсibilизированном красителем, восстанавливая их до величин, характерных для несенсibilизированного полиимида

Органические полимерные полупроводники с варьируемыми за счет изменения молекулярной структуры светочувствительными свойствами, обладающие высокой термической стабильностью, представляют интерес как для создания молекулярных регистрирующих сред, так и для разработки на их основе излучающих фотодиодов. Одним из классов таких полимеров являются полиимиды (ПИ), характеризующиеся достаточно эффективной фотогенерацией и переносом носителей заряда. Для ПИ, имеющих в своей структуре донорные азотсодержащие ароматические фрагменты, особенно трифениламиновые (ТФА) [1], обладающие низкими потенциалами ионизации и способностью к конформационным фотопревращениям, была установлена возможность, во-первых, эффективной сенсibilизации фотоэффекта с близким единичному квантовому выходом [2], и, во-вторых, управления дрейфовой подвижностью: изменения знака носителей заряда и варьирования ее величины в диапазоне от 10^{-5} до $10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [3]. Сенсibilизацию и изменение транспортных свойств достигали введением в ПИ различных акцепторов-сенсibilизаторов (*ac*) достаточно высокими энергиями сродства к электрону A_A , в частности красителей и фуллерена.

Эффективность сенсibilизации фуллереном ароматических ПИ, как показано в работе [2], обусловлена высокими энергиями A_A молекул C_{60} и C_{70} и способностью фрагментов ТФА испытывать при взаимодействии конформационные фотопревращения из нейтральной пирамидальной формы в ионизированную планарную форму. Промежуточное состояние между указанными формами обеспечивает наибольшее перекрытие π -электронных систем молекул ТФА и фуллерена и способствует наиболее эффективному их донорно-акцепторному (Д-А) взаимодействию и, как следствие, высоким значениям степени переноса заряда δ и квантового выхода образования связанных пар η_0 . Квантовый выход η_0 , согласно применяемой для полимерных систем модели Онзагера [4,5], характеризует эффективность разделения носителей заряда на начальной стадии фотогенерации (до расстояния

между носителями, равного радиусу термализации r_t) и определяет квантовый выход фотогенерации носителей заряда η , равный $\eta = \eta_0 f_d(r_t, E, \epsilon, T)$, где f_d — вероятность термополевой диссоциации образовавшихся при поглощении фотона связанных электронно-дырочных пар во внешнем электрическом поле напряженностью E , T — температура, ϵ — диэлектрическая проницаемость. Перенос связанного носителя по π -сопряженной системе полимера до расстояния между носителями в паре $r_c = 20 \text{ нм}$, когда носители становятся свободными, носит активационный характер с энергией активации $E_a \propto (\epsilon r_t)^{-1}$. Отсюда, определив энергию E_a и сопоставив ее с найденной энергией активации переноса свободных носителей заряда, можно установить влияет ли фуллерен на весь процесс фотогенерации носителей заряда или только на его начальную стадию, существенно увеличивая вероятность переноса заряда в Д-А комплексе.

Цель данной работы — изучение влияния сильного акцептора электронов фуллерена на фотогенерацию и перенос свободных носителей заряда в ТФА-содержащих ПИ, в том числе и сенсibilизированных красителями.

Исследования выполнены для ПИ, содержащего трифениламиновые диаминовые донорные фрагменты с потенциалом ионизации $I_D = 6.9 \text{ эВ}$ [6] и дифенилосидные (ДФО) диимидные акцепторные фрагменты с $A_A = 1.12 \text{ эВ}$ [1]. С целью повышения светочувствительности и подвижности носителей заряда ПИ сенсibilизировали красителем трифенилметанового класса (с близкой ТФА пространственной структурой катиона) — малахитовым зеленым (МЗ) с максимумом спектральной чувствительности при длине волны 647 нм . Концентрация красителя 1 мол%, фуллерена (смеси C_{60} и C_{70} в отношении 87 : 13) — 0.5 мол%. Слои ПИ наносили методом центрифугирования из 8%-го раствора в хлороформе на стеклянные подложки с проводящим слоем $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$. Толщина слоев $d = 1-12 \text{ мкм}$.

Квантовый выход фотогенерации и светочувствительность $S_{0.1}$ измеряли по методике [5] в электрофото-

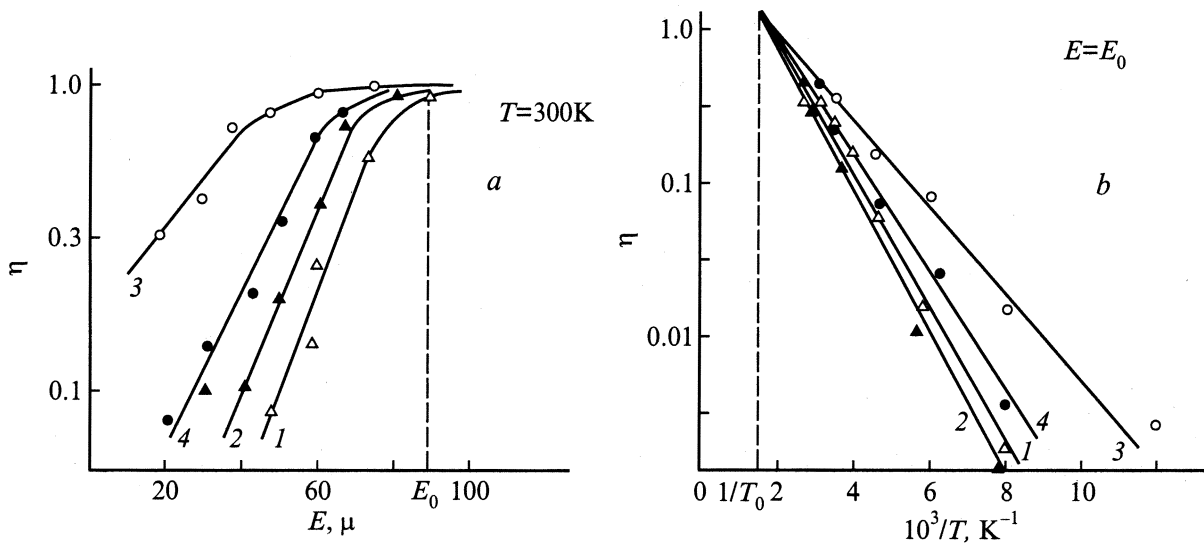


Рис. 1. Полевые (a) и температурные (b) зависимости квантового выхода фотогенерации для ТФА-содержащих ПИ: 1 — несенсибилизированного, 2 — сенсибилизированного фуллереном, 3 — сенсибилизированного МЗ, 4 — сенсибилизированного МЗ и фуллереном. $d = 2$ мкм. Энергии фотона соответствуют области максимальной чувствительности, эВ: 1 — 3.0, 2 — 2.4, 3 — 1.9, 4 — 2.0.

графическом режиме в области спектра 400–750 нм при $E = (1-10) \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ и $T = 77-350 \text{ К}$ при выполнении условия полного собирания фотогенерированных носителей заряда методом „фотогенерационного клина“ [7] для слоев различной толщины при положительной (d^+) и отрицательной (d^-) зарядке слоя. В области полей $E < E_0$ и толщин $d < d_0$, где измеренные $\eta(E)$ совпадали, оценивали относительное изменение подвижности электронов и дырок $\mu_{e,h}$ для различных образцов по формуле

$$\mu_{e,h} = (d_0/E_0)(E_0/d_0)^{-1} \mu_{e,h1},$$

где (E_0/d_0) и $\mu_{e,h1}$ — отношение величин E_0 и d_0 и подвижностей для образцов с $\mu_{e,h}$, измеренных по методике [3]. По наклону температурных зависимостей $\eta(1/T)$ определяли энергию E_a , а по наклону $\eta(E)$ — радиус r_t по методике [6,7].

Проведенные исследования вольт-амперных характеристик исследованных образцов показали, что введение красителя МЗ приводило к уменьшению сопротивления ρ на 2 порядка (с 10^9 до 10^7 Ом [3]). Фотопроводимость $i \propto \eta \mu$ слоев сенсибилизированного ПИ возрастала при $T = 300 \text{ К}$ на 2–3 порядка величины и при $E = 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ достигала $i \approx 500 \text{ мкА}$ [3], при этом величина квантового выхода η изменялась не более чем в 2 раза [8].

Наиболее сильно при введении МЗ изменялась дрейфовая подвижность носителей. Было установлено [3], что если в слоях несенсибилизированного ПИ подвижными были дырки, то в слоях ПИ, сенсибилизированного МЗ, подвижными становились и электроны. При $T = 300 \text{ К}$ и $E = 2 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ дрейфовая подвижность дырок составляла $\mu_h = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а в сенсибилизированном МЗ она равнялась $\mu_h = 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

и значительно возросла подвижность электронов, ставшая равной $\mu_e = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Значения дрейфовой подвижности для исследованных образцов были выше [3], чем для ПИ на основе антрацена [9]. Этот факт свидетельствует об улучшении транспортных свойств ПИ, содержащих ТФА, имеющих в отличие от антрацена кроме ароматической π -системы атом азота, как известно [10], улучшает дырочную подвижность. При аппроксимации зависимости $\mu_h(E)$ в области полей $E > 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ законом Пула–Френкеля было получено значение коэффициента $\beta = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot (\text{В/см})^{0.5}$ для несенсибилизированного ПИ, практически совпадающее с характерным для ПИ на основе антрацена ($\beta = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot (\text{В/см})^{0.5}$ [9]), и $\beta = 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot (\text{В/см})^{0.5}$ — для ПИ, сенсибилизированного МЗ. Поскольку $\beta = [e/\epsilon \epsilon_0]^{0.5}$, оцененная отсюда величина диэлектрической проницаемости для ТФА-содержащих ПИ равна $\epsilon = 3.5 \pm 0.3$ для несенсибилизированного и $\epsilon = 5.3 \pm 0.5$ для сенсибилизированного МЗ. Величины подвижностей дырок и электронов, оцененные по формуле (1) из величин $d_0^+ = 3.0, 2.5, 5.9$ и 3.0 мкм и $d_0^- = 1.5, 1.6, 12.0$ и 1.0 мкм для несенсибилизированного (рис. 1, a, кривая 1), сенсибилизированного фуллереном (кривая 2) и им же с МЗ (кривая 4), различаются не более чем на 20%, а для ПИ с МЗ дырочная μ_h превышает таковую для чистого ПИ в 3 раза, а электронная — более чем в 10 раз. Отсюда следует, что при введении фуллерена в ПИ μ_e и μ_h практически не изменяются, в то время как светочувствительность (рис. 2, кривая 2 относительно кривой 1) и квантовый выход возрастают примерно в 5 раз [2].

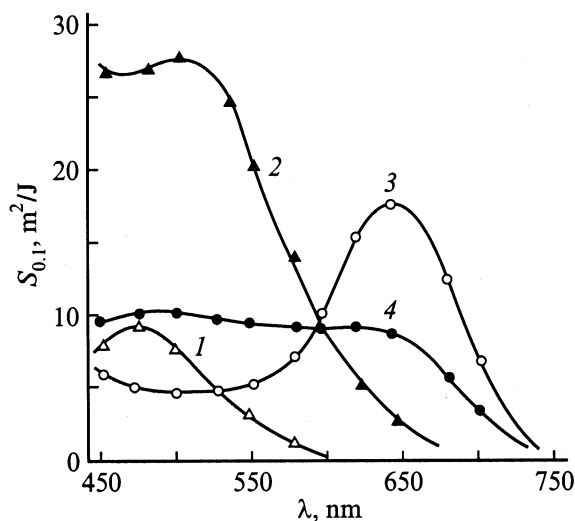


Рис. 2. Спектры светочувствительности ТФА-содержащих ПИ: 1 — несенсибилизированного, 2 — сенсибилизированного фуллереном, 3 — сенсибилизированного МЗ, 4 — сенсибилизированного МЗ и фуллереном. $d = 2$ мкм.

Введение молекул фуллерена в сенсибилизированный МЗ полиимид восстанавливает величину сопротивления до ρ несенсибилизированного ПИ ($\sim 10^9$ Ом) и практически не изменяет величину η (при $T = 300$ К), хотя для несенсибилизированного ПИ было показано возрастание и светочувствительности $S_{0,1}$ в ~ 5 раз [2]. Спектр светочувствительности ПИ с введенными молекулами МЗ и фуллерена (рис. 2, кривая 4) представляет собой сумму спектров ПИ, сенсибилизированного МЗ (кривая 3) и фуллереном (кривая 2), только со значительно более низкой величиной светочувствительности.

Наклон температурных зависимостей η , характеризующий энергию активации E_a , уменьшался при введении красителя МЗ почти в 2 раза (рис. 1, *b*, кривая 3 относительно кривой 1) и менее чем на 5% при добавлении фуллерена (кривые 2 и 4). Рассчитанные по величине E_a радиусы термализации для несенсибилизированного ТФА-содержащего ПИ ($\epsilon = 3.5$ [1]) и его же, сенсибилизированного МЗ ($\epsilon = 5.2$ [1,2]) и фуллереном ($\epsilon = 4.6$ [2]), составляли 21.5, 30.5 и 17.0 нм соответственно, что хорошо согласуется с найденными ранее [1,8]. Полученные зависимости пересекаются при $T_0 = 570$ К, т.е. при T , близкой к температуре стеклования ПИ (320–350°C), но меньшей, чем для ПИ, изученных в [9].

Из рис. 1, *b* видно, что введение МЗ в полиимид приводит к снижению E_a с 0.20 ± 0.02 (для несенсибилизированного ПИ) до 0.12 ± 0.01 (кривая 3), в то время как введение фуллерена приводит к увеличению E_a до 0.21 ± 0.02 эВ, а введение МЗ и фуллерена — к снижению E_a до 0.15 эВ (но к увеличению по сравнению с E_a ПИ только с МЗ) соответственно. Энергия активации подвижности $E_a = 0.15$ эВ, т.е. сравнима по величине с энергией активации фотогенерации. Отсюда

можно заключить, что перенос связанных и свободных носителей заряда осуществляется с близкими по величине энергиями активации, а увеличение η в ПИ при введении молекул C_{60} связано в основном с влиянием фуллерена на начальную стадии фотогенерации, обуславливая высокий η_0 . Энергия E_a , как показано в [5], зависит от фрагментов I_D и A_A , по которым происходит перенос заряда, т.е.

$$E_a \approx A_A - I_D. \quad (2)$$

При добавлении фуллерена в ПИ, сенсибилизированный МЗ, подвижность электронов уменьшается до $\mu_e < 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а дырок восстанавливалась до μ_h несенсибилизированного ПИ и составляла $\mu_h = 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, введение фуллерена в сенсибилизированный красителем ПИ восстанавливает значения светочувствительности, квантового выхода и подвижности в образце до величин, характерных для несенсибилизированного ПИ, т.е. оказывает нейтрализующее МЗ воздействие. Нейтрализующее действие фуллерена подтверждает и измерение спектров люминесценции [8]. Добавление фуллерена в ПИ с МЗ гасит полосу люминесценции МЗ и восстанавливает спектр люминесценции сенсибилизированного двумя акцепторами до исходного спектра ПИ [6].

Рассмотрим возможный механизм переноса носителей заряда при введении фуллерена в сенсибилизированный МЗ ТФА-содержащий ПИ. Как известно [1], мономерные звенья ПИ представляют собой Д-А комплексы, образованные диаминными донорными и диимидными акцепторными фрагментами. Вследствие низких I_D донорных ТФА-фрагментов, наличия в них атома азота и достаточно высокой концентрации $N > 10^{18} \text{ см}^{-3}$, по ним происходит достаточно эффективный перенос дырок с $\mu_h \propto R_{\text{ТФА}}^{-2}$, где $R_{\text{ТФА}}$ — расстояние между ТФА фрагментами, $R_{\text{ТФА}} \propto N^{-1/3}$. Перенос электронов по кислородным мостикам ДФО акцепторных фрагментов из-за их малых A_A мало вероятен. При введении фуллерена донорные ТФА-фрагменты начинают взаимодействовать с электроакцепторными молекулами фуллерена и экранируют их так, что перенос по ним тоже не происходит. Электроны становятся подвижными в ПИ с молекулами МЗ, анионы которых ClO_4^- имеют высокие A_A и увеличивают вероятность переноса заряда с подвижностью $\mu_e \propto R_a^{-2}$, где R_a — расстояние между акцепторными фрагментами, причем с учетом концентрации красителя $c = 1\%$ (при близких молекулярных массах МЗ и мономерного звена ПИ) $R_a \approx c^{1/3} \cdot R_{\text{ТФА}} \approx 0.2 R_{\text{ТФА}}$. Введение фуллерена с высокими энергиями A_A , превышающими A_A диимидных фрагментов и аниона красителя, казалось, должно было, согласно (2), увеличить электронную подвижность, несмотря на увеличение расстояния между акцепторами, так как $R_f(c_f) = 2R_{\text{ClO}_4^-}(c)$. Однако μ_e уменьшается не в 4 раза, а более чем на 2 порядка величины ($\mu_e < 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Очевидно, ТФА-фрагменты, окружающие молекулу фуллерена, взаимодействуют

с анионами и в результате образуются суммарно нейтральные структуры C_{60}^- -ТФА $^+$ - ClO_4^- , имеющие низкие A_A и находящиеся на больших расстояниях, что снижает вероятность прыжка электронов. Дырки перемещаются по невзаимодействующим с C_{60} ТФА-фрагментам (их число уменьшилось по сравнению с исходным ПИ), что привело к снижению и дырочной подвижности (примерно в 2 раза по сравнению с исходным ПИ).

Таким образом, проведенные исследования показали, что:

— энергии активации фотогенерации и переноса носителей заряда сравнимы по величине, что свидетельствует о сходстве прыжкового характера переноса как связанного заряда на завершающей стадии фотогенерации — термолетной диссоциации кулоновской пары, так и дрейфа;

— введение фуллерена в слой ПИ, сенсibilizированного МЗ, приводит к нейтрализации центров, по которым перемещаются электроны (ClO_4^-), что приводит к исчезновению электронной проводимости и восстановлению дырочной до величины μ_h несенсibilizированного ПИ, т. е. нейтрализует действие красителя;

— показано, что нейтрализация центров переноса электронов обусловлена Д-А взаимодействием анионов ClO_4^- с электроноакцепторными молекулами фуллерена, окруженными положительно заряженными ароматическими ТФА-фрагментами ПИ, в результате чего образуются структуры А-Д-А (C_{60}^- -ТФА $^+$ - ClO_4^-), которые в силу их суммарной нейтральности снижают вероятность перескока.

Effect of the fullerene of the charge carrier photogeneration and drift mobility in triphenylamine-containing polyimides

E.L. Alexandrova

All-Russia Research Center
„The Vavilov State Optical Institute“
199034 St. Petersburg, Russia

Abstract For fullerene-containing thin films of the dye-doped polyimides, the mechanism of the interaction between the fullerene molecules and aromatic fragments of polyimides and the dye anions are proposed on basis of the temperature (77–350 K) and electric field ($(1-10)10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$) investigations of the quantum gain of the free charge carrier photogeneration and their drift mobility. It is shown that the fullerene molecules, which sensibilize very strong the photoeffect for aromatic triphenylamine-containing polyimides, reduce the photosensitivity and drift hole mobility in dye-doped polyimide to the level of their values for a non-doped polymer.

Список литературы

- [1] Б.М. Румянцев, В.И. Берендяев, Н.А. Василенко. Высокомолекуляр. соединения, **39**, 720 (1997).
- [2] Е.Л. Александрова, Н.Б. Каманина, Ю.А. Черкасов. Оптический журн., **65** (8), 87 (1998).
- [3] Л.П. Казакова, Е.Л. Александрова. ФТП, **35**, 695 (2001).
- [4] L. Onsager. Phys. Rev. Lett., **34**, 559 (1934).
- [5] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. Оптика и спектроскопия, **64**, 1047 (1988).
- [6] Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев. Энергия разрыва химической связи (М., Наука, 1974).
- [7] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. ЖНиПФик, **31** (1), 61 (1986).
- [8] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. Оптический журн., **67** (3), 34 (2000).
- [9] А.Р. Тамеев, В.И. Берендяев, Б.В. Котов. **42** (2), 38 (1997).
- [10] J. Hirsh. J. Phys. C, **12**, 321 (1979).

Редактор Л.В. Беляков