

14,15

Фоточувствительный полевой транзистор на основе композитной пленки поливинилкарбазола с наночастицами никеля

© А.Н. Алешин, И.П. Щербаков, Ф.С. Федичкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 января 2012 г.)

Исследованы электронные и оптоэлектронные свойства полевых транзисторных структур с активным слоем на основе композитных пленок полупроводникового полимера — поливинилкарбазола (PVK) — с наночастицами никеля. Показано, что в таких структурах при небольших концентрациях никеля (5–10 wt.%) наблюдаются вольт-амперные характеристики, свидетельствующие об амбиполярном транспорте. Значения подвижности для полевых транзисторных структур на основе пленок PVK:Ni (Ni ~ 5 wt.%) составили ~ 1.3 и ~ 1.9 cm²/V · s для электронов и дырок соответственно. Установлено, что фоточувствительность, наблюдаемая в таких структурах, связана с особенностями транспорта в пленке полимер–наночастицы никеля, механизм которого определяется модуляцией проводимости рабочего канала полевого транзистора падающим светом и напряжением на затворе.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН П-8 (направление „Полифункциональные материалы для молекулярной электроники“) и гранта РФФИ № 11-02-00451-а.

1. Введение

Полевые транзисторы на основе органических материалов (органические полевые транзисторы — ОПТ, англ. OFET) привлекают все большее внимание с точки зрения применения их в различных устройствах органической электроники [1]. Область применения ОПТ включает в себя собственно полевые транзисторы [2,3], светоизлучающие ОПТ [4], элементы памяти [5,6] и т.д. Важным преимуществом устройств на основе ОПТ является возможность их прямого интегрирования в стандартные логические электронные схемы. Возможность контролировать транспорт носителей заряда, включая концентрацию носителей в канале ОПТ, с помощью напряжения на затворе, а также концентрацию фотоиндуцированных носителей падающим на ОПТ светом, привела к появлению фоточувствительных ОПТ и фотоконтролируемых ячеек памяти [7,8]. В последние годы активно исследовались фототранзисторы на основе сопряженных полимеров [9,10]. В то же время композиты на основе органических полимеров и введенных в них неорганических наночастиц привлекли к себе внимание как перспективные материалы для активных слоев ОПТ. Важными преимуществами композитных пленок являются их более высокая функциональность и электрическая стабильность по сравнению с чисто полимерными аналогами. Недавно нами была продемонстрирована возможность создания светоизлучающего ОПТ с композитным активным слоем на основе растворимого сопряженного полимера — полифлуорена — и полупроводниковых наночастиц окиси цинка (ZnO) [11,12]. Характерной особенностью таких композитных ОПТ является значительное возрастание подвижности носителей заряда, наблюдающееся с ростом концентрации

наночастиц ZnO в композитном активном слое. Было также показано, что введение в активный или диэлектрический слой ОПТ наночастиц металла (золота), обладающих сильными акцепторными свойствами, приводит к возникновению эффектов памяти, которые выражаются в гистерезисе вольт-амперных характеристик (ВАХ) и переходных характеристик ОПТ [13,14]. Введение в полимерную матрицу наночастиц металлов, таких как золото [14] или никель [15], приводит к резкому росту подвижности носителей заряда в таких композитных системах. Использование композитных пленок на основе полимеров и наночастиц металлов в качестве активных слоев ОПТ должно также приводить, по нашему мнению, к проявлению эффектов фоточувствительности в таких структурах. Однако эти эффекты в композитных ОПТ до сих пор изучены недостаточно.

Целью настоящей работы является исследование оптических, электрических и фотоэлектронных свойств ОПТ-структур с композитным активным слоем на основе широкозонного полупроводникового полимера — поливинилкарбазола — и наночастиц никеля. Показано, что фоточувствительность, наблюдаемая в таких пленках, связана с особенностями транспорта в структуре полимер–наночастицы никеля. Обсуждается механизм фоточувствительности в такой структуре, основанный на модуляции проводимости рабочего канала полевого транзистора падающим светом и напряжением на затворе.

2. Объекты и методы исследования

В работе исследовались оптические, электрические и фотоэлектронные свойства пленок композитов поли-

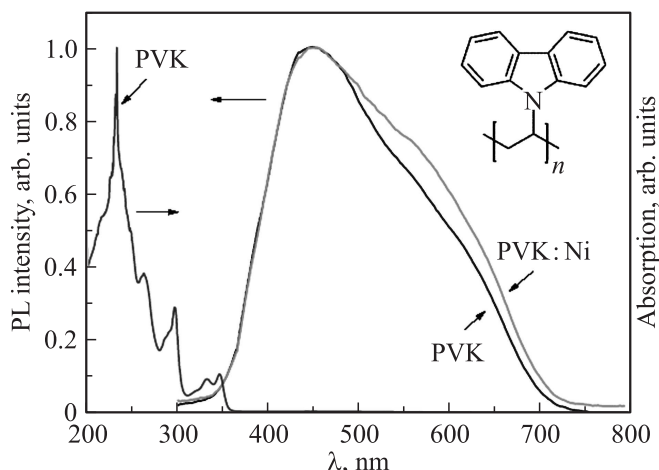


Рис. 1. Спектр поглощения PVK и спектры ФЛ пленок PVK и PVK:Ni (концентрация Ni ~ 10 wt.%). На вставке — структура молекулы полимера PVK.

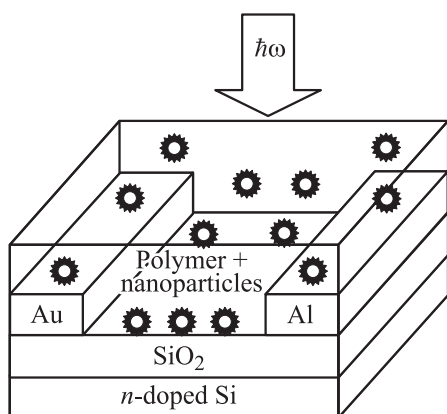


Рис. 2. Структура полевого транзистора с композитным активным слоем на основе PVK:Ni.

мера — поливинилкарбазола (poly(9-vinylcarbazole) — PVK, молекулярная масса $M_w \sim 1.1 \cdot 10^6$, плотность при 25°C — 1.2 g/mL, ширина запрещенной зоны $E_g \sim 3.6$ eV) и наночастиц никеля диаметром < 100 nm с удельным сопротивлением, при 20°C равным $6.97 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, и плотностью, при 25°C составляющей 8.9 g/mL. Структура молекулы исследованного полимера PVK приведена на вставке к рис. 1. Полимер PVK и наночастицы Ni, используемые в нашем исследовании, были приобретены в Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной обработки. В процессе изготовления полевых транзисторных структур PVK растворяли в хлороформе, в котором также приготавливался коллоидный раствор наночастиц Ni. Полученные растворы смешивались и после перемешивания ультразвуком в течение 8–10 min ($f \sim 22$ kHz) наносились на кремниевые (Si со слоем SiO₂ толщиной ~ 200 nm) подложки с термически напыленными Au- и Al-электродами. Расстояние между электродами ~ 7 μm, ширина электродов ~ 1 mm. Слои наносились из 20 wt.% раствора полимера и наночастиц Ni в хлороформе и затем высушивали

при 80°C в течение 10 min. Толщина слоев оценивалась по результатам исследований пленок на атомно-силовом микроскопе и составляла ~ 0.6 μm. Содержание частиц Ni в композитах составляло ~ 5–10 wt.%. Структура ОПТ с композитным активным слоем на основе PVK:Ni показана на рис. 2.

Исследование спектров фотолюминесценции (ФЛ) пленок композитов PVK:Ni проводилось с использованием установки на основе зеркального монохроматора SPM-2, работающего в диапазоне $\lambda \sim 300\text{--}830$ nm и имеющего спектральное разрешение от 0.5 до 5 nm. Для возбуждения ФЛ использовался импульсный ультрафиолетовый азотный лазер ЛГИ-21 с длиной волны излучения 337.1 nm, плотностью энергии в импульсе более 10^{-4} J/cm² и длительностью импульса ~ 10^{-8} s. На выходе SPM-2 спектры ФЛ регистрировались в спектральном диапазоне $\lambda \sim 300\text{--}830$ nm с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-136. Разрешающая способность всей установки составляла ~ 2 nm. Для исследования кинетики ФЛ пленок PVK:Ni использовались запоминающие двухканальные широкополосные осциллографы TEKTRONIX TDS 2002B и АСК-3106.

Измерения ВАХ ОПТ структур на основе композитов PVK:Ni, помещенных на держателе азотного криостата, проводились в темноте при 300 K в вакууме ($3 \cdot 10^{-3}$ Torr) на постоянном токе в диапазоне напряжений от -30 до +30 V с использованием автоматизированной установки для измерения ВАХ на основе пикоамперметра Keithley 6487 и программируемого источника питания АКПП-1124. Электрические контакты к образцам осуществлялись серебряной проволокой с использованием углеродной и серебряной проводящих паст (SPI conductive carbon paint). Подвижность носителей заряда композитного активного слоя μ_{FET} оценивалась на основе ВАХ ОПТ в режимах насыщения и слабых полей соответственно по соотношениям [2,3]:

$$I_{\text{DS}} = (W/2L)\mu_{\text{FET}}G_1(V_G - V_{\text{th}})^2, \quad (1)$$

$$I_{\text{DS}} = (W/L)\mu_{\text{FET}}G_1(V_G - V_{\text{th}})V_{\text{DS}}, \quad (2)$$

где W — ширина канала, L — длина канала, C_1 — емкость на квадрат площади SiO₂ (для толщины ~ 200 nm $C_1 \sim 7\text{--}10$ nF/cm²), V_G — напряжение на затворе, V_{th} — пороговое напряжение, которое соответствует началу режима накопления. Фоточувствительность ОПТ с композитным активным слоем на основе PVK:Ni измерялась при освещении структур светом галогенной лампы мощностью ~ 10 W, из спектра которой с помощью фильтра СЗС-21 вырезался участок в диапазоне $\lambda \sim 350\text{--}700$ nm с максимумом при $\lambda \sim 540$ nm, близкий к спектру солнечного излучения, площадь освещения составляла ~ 10 cm².

3. Результаты и обсуждение

Спектры поглощения и ФЛ пленок PVK и PVK:Ni (концентрация Ni ~ 10 wt.%), измеренные при 300 K,

приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, край поглощения исходного полимера PVK лежит в спектральной области ~ 350 nm. Спектры ФЛ пленок PVK и PVK:Ni состоят из полос с максимумами при ~ 390 nm и ~ 450 nm, обусловленными излучательными процессами в карбазольном хромофоре, и максимумом при ~ 550 nm (PVK) и ~ 560 – 570 nm (PVK:Ni), обусловленным образованием агломератов PVK, а в последнем случае также образованием комплексов с введенными наночастицами Ni. Наблюдаемые спектры ФЛ свидетельствуют о переносе заряда между карбазольным фрагментом полимера и наночастицами Ni и формировании комплекса с переносом заряда, проявляющегося в спектре ФЛ композитной пленки PVK:Ni. Проведенные нами исследования кинетики ФЛ пленок PVK и PVK:Ni (Ni ~ 10 wt.%) позволили оценить характерные времена релаксации возбужденных состояний с помощью соотношения $I_{PL} \sim e^{-t/\tau}$, где τ — время жизни носителей. Полученные в результате наших исследований значения τ показали, что для возбужденных состояний чистого PVK на длине волны, соответствующей максимуму ФЛ $\lambda \sim 430$ nm, время жизни $\tau \sim 7.9 \mu\text{s}$, что в 1.2 раза больше, чем для композитной пленки PVK:Ni (Ni ~ 10 wt.%) при $\lambda \sim 430$ nm ($\tau \sim 6.6 \mu\text{s}$). Такое же поведение τ наблюдается и для полосы ФЛ при $\lambda = 550$ nm, где $\tau \sim 10$ и $\sim 9.2 \mu\text{s}$ для пленок PVK и PVK:Ni (Ni ~ 10 wt.%) соответственно. Таким образом, время жизни возбужденных состояний в пленке PVK уменьшается при введении в полимерную матрицу наночастиц Ni, что свидетельствует о росте концентрации дефектов в полимерной цепи PVK [16].

Композитные пленки PVK:Ni (Ni ~ 5 – 10 wt.%) были использованы в качестве активного слоя ОПТ, структура которого показана на рис. 2. На рис. 3а, б приведены ВАХ ОПТ с композитным активным слоем на основе PVK:Ni (Ni ~ 5 wt.%), работающего при различных напряжениях на затворе V_G , и переходные характеристики (зависимости I_{DS} от V_G) того же прибора, измеренные при напряжении между стоком и истоком $V_{DS} = -5$ V. Полученные ВАХ характерны для амбиполярного полевого транзистора, работающего в режиме насыщения тока при напряжениях, превышающих некоторое пороговое значение V_{th} . Подвижность носителей заряда композитного активного слоя μ_{FET} оценивалась по формулам (1) и (2). Для ОПТ на основе композита PVK:Ni (Ni ~ 5 wt.%) величина порогового напряжения V_{th} , оцененная на основе зависимости $I_{DS}^{0.5}$ от V_G при $V_{DS} = -5$ V (вставка на рис. 3, б), составила ~ -2.5 и ~ -0.7 V для отрицательных и положительных значений V_G соответственно. Соотношение ON/OFF, характеризующее отношение токов через транзистор без смещения на затворе и при подаче отрицательного напряжения на затвор, составляло $\sim 10^2$ для $V_G = -5$ V и увеличивалось с ростом V_G . Наблюдаемые низкие пороговые напряжения и отношения ON/OFF указывают на низкую концентрацию ловушек и небольшую величину контактного барьера при инжекции носителей. Подвижность носителей заря-

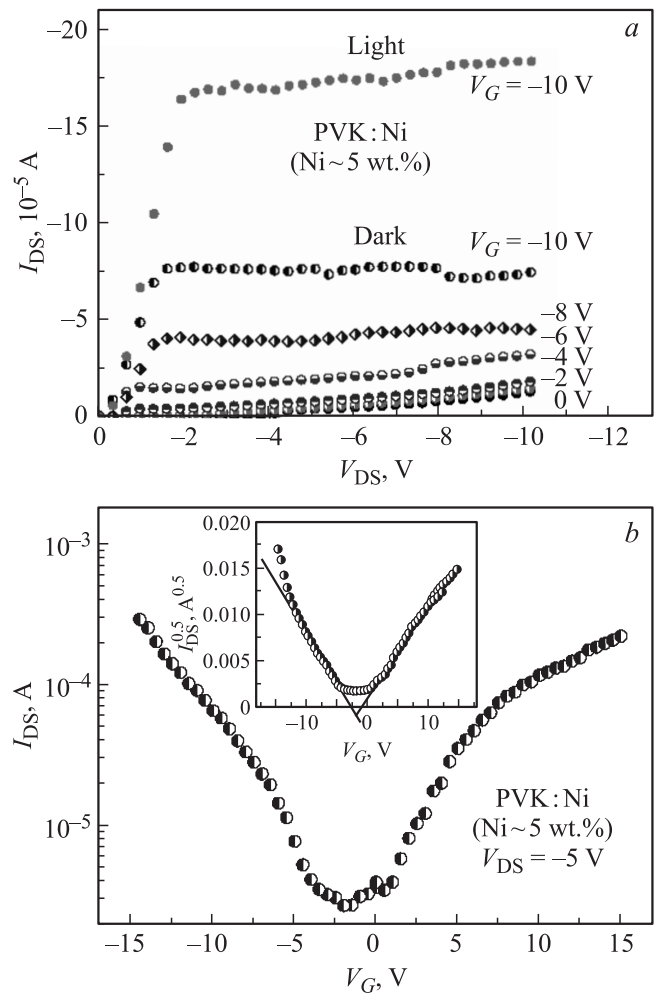


Рис. 3. а) Вольт-амперные характеристики полевого транзистора с композитным активным слоем на основе PVK:Ni (концентрация Ni ~ 5 wt.%), полученные при различных V_G в темноте и зависимости I_{DS} от V_{DS} при $V_G = -10$ V для того же образца при освещении; б) Переходные характеристики того же ОПТ без освещения при $V_{DS} = -5$ V. На вставке — зависимость $I_{DS}^{0.5}$ от V_G для того же ОПТ при $V_{DS} = -5$ V.

да при 300 K $\mu_{FET}(300\text{ K})$ оценивалась с использованием формулы (1) при $V_G = -10$ V и $V_G = +10$ V и при $V_{DS} = -5$ V. Полученные значения $\mu_{FET}(300\text{ K})$ для ОПТ на основе композитных пленок PVK:Ni с концентрацией Ni ~ 5 wt.% составили ~ 1.3 и $\sim 1.9\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ для электронов и дырок соответственно. Значения подвижности, оцененные для тех же образцов в режиме слабых полей по формуле (2), демонстрируют близкие значения. Полученные в наших экспериментах значения $\mu_{FET}(300\text{ K})$ для ОПТ на основе пленок PVK:Ni с концентрацией Ni ~ 5 – 10 wt.% оказались намного выше, чем значения $\mu_{FET}(300\text{ K})$ для чистого PVK ($\sim 10^{-5}$ – $10^{-6}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), что, на наш взгляд, как и в случае комплексов полимер–Ni [15], связано со значительным вкладом в суммарную подвижность одного из компонентов композита — наночастиц Ni.

На рис. 3, а показаны ВАХ (в координатах $I_{DS}-V_{DS}$) ОПТ с композитным активным слоем на основе PVK: Ni (Ni ~ 5 wt.%), полученные при различных V_G (от 0 V до -10 V) без освещения, и зависимость I_{DS} от V_{DS} , измеренная при $V_G = -10$ V для того же образца при освещении его светом галогенной лампы, из спектра которой вырезался участок, близкий к спектру солнечного излучения. На рис. 4 представлены зависимости I_{DS} от V_G для того же ОПТ PVK: Ni (Ni ~ 5 wt.%), измеренные при $V_{DS} = -5$ V в темноте и при освещении. На вставке к рис. 4 приведены аналогичные зависимости для ОПТ PVK: Ni (Ni ~ 10 wt.%), измеренные при $V_{DS} = -10$ V в темноте и при освещении. Для ОПТ на основе PVK: Ni наблюдался небольшой гистерезис переходных характеристик как в темноте, так и при освещении образцов, при этом амплитуда гистерезиса была значительно меньше, чем в случае ОПТ на основе пленок PEPK: Au [14]. Как видно из рис. 4, при освещении ОПТ на основе PVK: Ni (Ni ~ 5 wt.%) имитатором солнечного света наблюдается заметное увеличение I_{DS} (в 2-3 раза), что свидетельствует о возрастании проводимости активного слоя ОПТ под действием света. Типичный характер кинетики релаксации тока I_{DS} для ОПТ на основе PVK: Ni (Ni ~ 10 wt.%) при включении и выключении света (мощностью ~ 60-70 μ W/cm²) при $V_{DS} = -10$ V и $V_G = -8$ V приведен на рис. 5.

Наблюдаемые при освещении ОПТ на основе PVK: Ni (Ni ~ 5-10 wt.%) эффекты свидетельствуют об эффективном поглощении света и фотоиндуцированной генерации носителей заряда (дырок и электронов) на высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO) и низшей свободной молекулярной орбитали (LUMO) со-

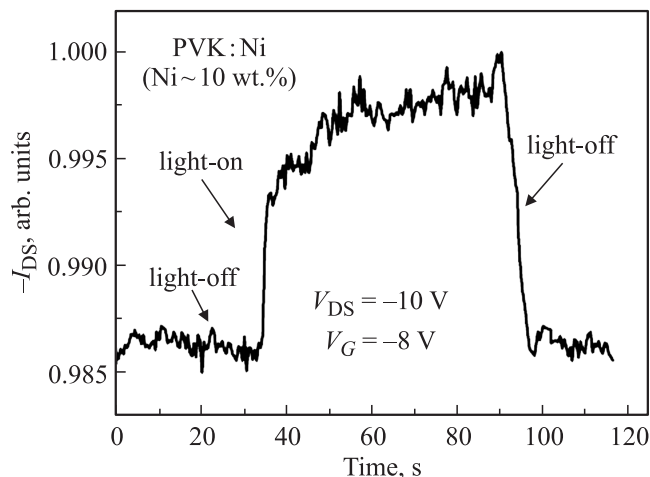


Рис. 5. Кинетика релаксации I_{DS} ОПТ на основе PVK: Ni (концентрация Ni ~ 10 wt.%) при включении и выключении света мощностью ~ 60 μ W/cm² при $V_{DS} = -10$ V и $V_G = -8$ V.

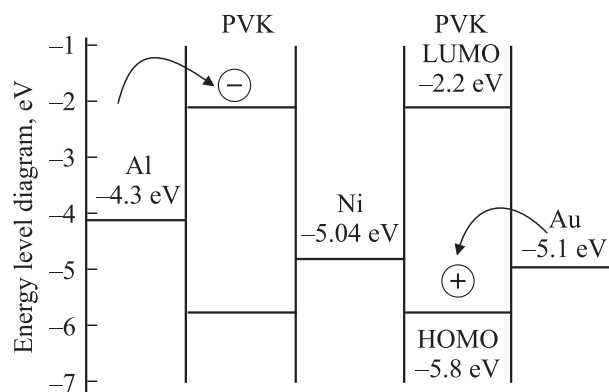


Рис. 6. Зонная диаграмма ОПТ структуры Au-PVK: Ni-Al.

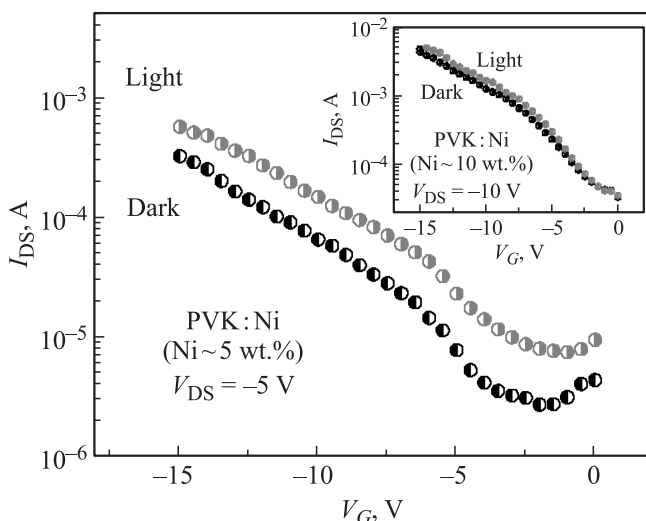


Рис. 4. Зависимость I_{DS} от V_G для ОПТ на основе PVK: Ni (концентрация Ni ~ 5 wt.%) при $V_{DS} = -5$ V в темноте и при освещении имитатором солнечного света. На вставке — зависимость I_{DS} от V_G для ОПТ на основе PVK: Ni (концентрация Ni ~ 10 wt.%) при $V_{DS} = -10$ V в темноте и при освещении.

ответственно, как показано на зонной диаграмме исследованной структуры, представленной на рис. 6. Эффект более ярко выражен при приложении отрицательного V_G , что указывает на преобладание фотоиндуцированных дырок над электронами вследствие более эффективного захвата фотоиндуцированных электронов на интерфейсе между активным и диэлектрическим слоями ОПТ, а также на интерфейсе полимер-наночастицы. Значительный рост I_{DS} , показанный на рис. 4, обусловлен как наличием носителей заряда, аккумулированных в области интерфейса полимер (PVK)-диэлектрик (SiO₂) при приложении смещения на затворе V_G , так и наличием носителей заряда индуцированных светом в активном слое ОПТ. В исследованных нами ОПТ на основе PVK: Ni отмечались небольшой гистерезис переходных характеристик и отсутствие их насыщения в диапазоне значений V_G от +15 до -15 V, что свидетельствует о незначительном захвате носителей ловушками на интерфейсе. Как видно из рис. 4, при освещении ОПТ на основе PVK: Ni (Ni ~ 5 wt.%) имитатором солнечного света наблюдается сдвиг V_{th} в область меньших значе-

ний: от $V_{th} \sim 2.5$ В (без освещения) к $V_{th} \sim -1.5$ В (при освещении). При этом отношение фотоиндуцированного тока к темновому (I_{ph}/I_{dark}) при $V_G = -10$ В составило $\sim 2-3$. На основе анализа полученных нами переходных характеристик можно оценить fotocувствительность ОПТ на основе PVK:Ni как отношение $\Delta I_{DS}/P_{in}$, где $\Delta I_{DS} = I_{DS,light} - I_{DS,dark}$, P_{in} — мощность падающего на ОПТ излучения. Как было отмечено ранее, мощность использованной в эксперименте галогенной лампы ~ 10 Вт, а общая площадь освещения ~ 10 см². Рабочая площадь активной области ОПТ на основе PVK:Ni составляет $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ см \times 10^{-1} см $\sim 7 \cdot 10^{-5}$ см². Таким образом, при освещении ОПТ на основе PVK:Ni имитатором солнечного света мощностью $\sim 60-70$ мВт/см² при $V_G = -10$ В и $V_{DS} = -10$ В их эффективность достигает ~ 1.2 и ~ 5.3 А/Вт для образцов с содержанием Ni ~ 5 и ~ 10 wt.% соответственно, при этом значения эффективности fotocувствительных ОПТ на основе PVK:Ni увеличиваются с ростом смещения на затворе V_G .

Таким образом, исследованные нами ОПТ с активным слоем на основе PVK:Ni наряду с амбиполярным транспортом и высокой подвижностью носителей в канале демонстрируют заметную fotocувствительность. Результаты исследований представляют интерес для разработки на их основе многоцветных ячеек памяти с оптической записью и электрическим стиранием (подачей смещения на затвор ОПТ) информации по аналогии с полимерными ОПТ [8], а также для создания fotocувствительных элементов для оптронных пар. Необходимы дальнейшие исследования процессов транспорта и релаксации фотоиндуцированных носителей заряда в таких композитных ОПТ-структурах с целью оптимизации их рабочих характеристик.

4. Заключение

Исследованы электронные и оптоэлектронные свойства ОПТ-структур с активным слоем на основе композитных пленок полупроводникового полимера — поливинилкарбазола — и наночастиц никеля. Показано, что в таких ОПТ-структурах при небольших концентрациях никеля (5–10 wt.%) наблюдаются ВАХ, характерные для амбиполярного транспорта. Определены значения подвижности для ОПТ-структур на основе пленок PVK:Ni (Ni ~ 5 wt.%), которые составили ~ 1.3 и ~ 1.9 см²/В \cdot с для электронов и дырок соответственно. Установлено, что fotocувствительность, наблюдаемая в таких ОПТ-структурах, связана с особенностями транспорта в пленке полимер–наночастицы никеля, механизм которого определяется модуляцией проводимости рабочего канала ОПТ падающим светом и напряжением на затворе. Полученные результаты показывают, что ОПТ с композитным активным слоем на основе растворимого полимера PVK и наночастиц Ni могут работать в качестве fotocувствительных ОПТ, технология изготов-

ления которых совместима с современной технологией печатной органической электроники.

Список литературы

- [1] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds. Handbook of conducting polymers. 3rd ed. CRC Press, N.Y., (2007). V. 1–2. P. 1949.
- [2] J. Horowitz. Adv. Mater. **10**, 365 (1998).
- [3] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant. Adv. Mater. **14**, 99 (2002).
- [4] A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, H. von Seggern. Phys. Rev. Lett. **91**, 157406 (2003).
- [5] W. Wu, H. Zhang, Y. Wang, S. Ye, Y. Guo, C. Di, G. Yu, D. Zhu, Y. Liu. Adv. Func. Mater. **18**, 2593 (2008).
- [6] W.L. Leong, N. Mathews, B. Tan, S. Vaidyanathan, F. Dotz, S. Mhaisalkar. J. Mater. Chem. **21**, 5203 (2011).
- [7] Q. Tang, L. Li, Y. Song, Y. Liu, H. Li, W. Xu, Y. Liu, W. Hu, D. Zhu. Adv. Mater. **19**, 2624, (2007).
- [8] S. Dutta, K.S. Narayan. Adv. Mater. **16**, 2151 (2004).
- [9] Y. Noh, D. Kim, Y. Yoshida, K. Yase, B. Jung, E. Lim, H. Shim. Appl. Phys. Lett. **86**, 043501 (2005).
- [10] T.P.I. Saragi, R. Pudzich, T. Fuhramann-Lieker, J. Salbeck. Appl. Phys. Lett. **90**, 143514 (2007).
- [11] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov. J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 315104 (2010).
- [12] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, V.N. Petrov, A.N. Titkov. Organic Electronics **12**, 1285 (2011).
- [13] C. November, D. Guerin, K. Lmimouni, C. Gamrat, D. Vuillaume. Appl. Phys. Lett. **92**, 103314 (2008).
- [14] А.Н. Алешин, Ф.С. Федичкин, П.Е. Гусаков. ФТТ **53**, 2251 (2011).
- [15] J.-Y. Cho, B. Domercq, S.C. Jones, J. Yu, X. Zhang, Z. An, M. Bishop, S. Barlow, S.R. Marder, B. Kippelen. J. Mater. Chem. **17**, 2642 (2007).
- [16] J.M. Lupton. Adv. Mater. **12**, 1689 (2010).