

УДК 538.97

DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-2-40-44

ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ПОЛИМЕР/ПОЛИМЕР ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© А.Р. Юсупов, А.Н. Лачинов, Д.Д. Карамов, Л.Р. Калимуллина

Исследованы фотопроводящие свойства границы раздела двух полимерных диэлектриков. В качестве объекта исследования был выбран полимер из класса полигетероариленов, полидифениленфталид (ПДФ). Изучение фотопроводимости границы раздела ПДФ/ПДФ показало, что наибольшее влияние на рост фототока оказывает ультрафиолетовое излучение. Подробное изучение влияния ультрафиолетового излучения на рост фототока показало, что данный процесс имеет задержку. В частности, при облучении образца рост фототока до максимального значения при фиксированной интенсивности падающего излучения происходит в течение нескольких секунд. Однако возвращение образца в исходное состояние происходит значительно дольше и может составлять более 30 мин. Данная особенность характерна для границы раздела пленок ПДФ. Важно отметить, что в объеме пленки ПДФ подобного эффекта роста тока при облучении не наблюдается. В то же время длительный процесс релаксации тока после отключения источника освещения может быть связан с особенностями объема полимерной пленки, а также границы раздела двух полимерных слоев. Изучение влияния облучения на подвижность носителей заряда показало, что подвижность при облучении границы раздела ПДФ/ПДФ увеличивается в среднем в 2 раза.

Изучение влияния оптического излучения на свойства границы раздела проводилось с использованием метода, основанного на измерении вольтамперных характеристик. В рамках данной работы было проведено изучение влияния длины волны оптического излучения на максимум фототока, измеряемого на исследуемой структуре с границей раздела ПДФ/ПДФ. Для изменения длины волны использовались интерференционные светофильтры. Источником света служила ксеноновая лампа мощностью 150 Вт. Результаты, полученные в ходе проведенных измерений, показали, что максимальный фототок не совпадает с максимумом поглощения тонких пленок ПДФ. Однако было обнаружено, что полученная зависимость максимума фототока от длины волны оптического излучения хорошо согласуется со спектром возбуждения пленок ПДФ.

Ключевые слова: полидифениленфталид, фотопроводимость, релаксация, дипольный момент.

Введение. Фотопроводимость материала – один из важнейших параметров, определяющий прикладные возможности в различных устройствах современной электроники и техники. Особый интерес в данный момент вызывает проблема создания высокочувствительных фотодетекторов, работающих в узком спектральном диапазоне излучений. Один из основных подходов в данном направлении основан на использовании особенностей взаимодействия двумерных электронных и дырочных систем

с электромагнитным излучением [1]. Применение органических материалов для создания подобных систем наиболее перспективно благодаря наличию широкого спектра материалов, позволяющих создавать сложные гетероструктуры с применением простых методик. Так, например в работе [2], облучение полиметилметакрилата (ПММА), используемого в качестве подзатворного диэлектрика в структуре полевого транзистора на основе π -сопряженного полимера, приводит к существенному изменению

ЮСУПОВ Азат Равилевич – к.ф.-м.н., Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: Azat.yusupov@bk.ru

ЛАЧИНОВ Алексей Николаевич – д.ф.-м.н., Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы; Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: Lachinov_a@mail.ru

КАРАМОВ Данфис Данисович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: karamov_danfis@bk.ru

КАЛИМУЛЛИНА Луиза Раяновна – к.ф.-м.н., Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: kalimullinalr@yandex.ru

характеристик транзистора и повышение фоточувствительности за счет изменения дипольного момента на поверхности диэлектрика, вызванного изменением функциональных групп ПММА от $-CH_3$ до $-COOH$ [3], что в свою очередь приводит к изменению заряженных состояний вблизи поверхности полимера.

Формирование дипольного упорядочения мономолекулярного слоя фталидного фрагмента полимерной молекулы, возникающего на границе двух полимерных пленок полиариленафталидов, позволило получить принципиально новую 2D структуру, обладающую высокопроводящими свойствами и металлическим типом проводимости [4]. Возникающая в этой области квантовая яма (КЯ) содержит в себе квазидвумерный электронный газ. Фотовозбуждение с одной стороны может способствовать генерации свободных электронов с последующим захватом в КЯ либо влиять на форму КЯ путем изменения дипольного момента. В этой связи особенно актуально изучение влияния длины волны фотовозбуждения на свойства и форму КЯ, формируемой на границе раздела двух полимерных диэлектриков.

Объекты и методы исследования. В качестве основного материала в работе был исследован полидифениленфталид (ПДФ). Образцы представляли собой двуслойные полимерные пленки, каждая толщиной 350–500 нм, полученные методом центрифугирования из растворов полимера. В качестве подложки использовалось стекло. Медные электроды наносились на поверхность первой полимерной пленки методом термического вакуумного напыления. Расстояние между электродами составляло 30–50 мкм (рис. 1). Измерения проводились в условиях отсутствия внешнего освещения и при освещении экспериментального образца вдоль оси перпендикулярной плоскости пленки. Для изучения влияния фотооблучения на свойства тонких пленок ПДФ были изготовлены структуры ИТО-ПДФ-А1. В качестве источника излучения была использована ксеноновая лампа мощностью 150 Вт и интерференционные светофильтры длинами волн от 300 до 500 нм. Основной методикой исследования был метод, основанный на измерении вольтамперных характеристик (ВАХ) при изменении условий фотооблучения. ВАХ были измерены на источнике-измерителе KEITHLEY 2400 при отсутствии освещения (на рисунках

данный режим обозначен как dark) и постоянном облучении.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены ВАХ, полученные на экспериментальных образцах в темновом режиме (кривая 1), УФ облучении (кривая 2) и повторное измерение в темновом режиме (кривая 3). Согласно полученным данным, УФ облучение приводит к росту тока. Анализ ВАХ в рамках модели токов ограниченных пространственным зарядом показал [5], что подвижность носителей заряда увеличивается с 4 до 8 $cm^2/V\cdot s$. Однако при выключении освещения ВАХ к первоначальному состоянию не возвращается. Анализ ВАХ измеренных через равные промежутки времени показал, что изменения электропроводности на границе раздела двух полимерных пленок ПДФ при освещении УФ происходят не мгновенно, а с некоторой задержкой. Причем, как показано на рис. 2, эта задержка присутствует как при освещении исследуемого образца, так и после выключения УФ источника. Характер наблюдаемых изменений отличается существенно. Так, рост тока при освещении УФ продолжается в течение 5–10 мин с резким начальным скачком относительно темнового измерения. Переход исследуемого образца в исходное состояние после отключения УФ источника занимает более длительное время (от 35 до 60 мин) и носит экспоненциальный характер.

Следует отметить, что область поглощения для тонких пленок ПДФ находится в области 250–300 нм. В то время как измерения ВАХ проводились на длинах волн больше 300 нм. Были измерены ВАХ при разных длинах волн в диапазоне от 330 до 550 нм. Данные ВАХ были перестроены в зависимости величины тока от длины волны падающего излучения при 20 В. Результаты представлены на рис. 3. Как можно видеть из рис. 3, с уменьшением длины волны фототок возрастает. Однако при достижении максимума на длине волны 375 нм величина тока уменьшается. Форма полученной зависимости хорошо согласуется со спектром возбуждения тонких полимерных пленок ПДФ, представленных на рис. 3.

Высокое значение подвижности и ее изменение при УФ облучении может быть объяснено в рамках модели 2D структуры, сформированной на границе раздела ПДФ/ПДФ. В частности, на основании изменения формы, глубины и наполнен-

ности КЯ за счет изменения дипольного момента при фотовозбуждении, т.к. форма этой КЯ определяется плотностью, ориентацией и величиной дипольного момента молекул, формирующих границу раздела [6]. Формирование упорядоченной высокопроводящей структуры на границе ПДФ/ПДФ [4], как уже было отмечено, объясняется наличием большого дипольного момента бокового фрагмента $\sim 5,6$ Д. Изменение дипольного момента бокового фрагмента при УФ облучении может быть связано с разрывом С-О связи. Однако, как отмечалось в работе [7], данный процесс в случае тонких пленок маловероятен и может проявляться только в растворах. Так же при описании полученных результатов требуется учитывать вклад объема полимерных пленок, образующих границу раздела. Так, в работе [7] в пленках ПДФ изучалась рекомбинационная люминесценция пленок полиариленафталидов, в рамках которой было обнаружено дительное послесвечение. В своей работе авторы отмечают, что спектры послесвечения имеют широкий диапазон энергий, практически до 700 нм, захватывая и длинноволновую полосу флуоресценции [7]. Проведенные измерения позволили предположить, что длинноволновая люминесценция в полиариленафталидах обусловлена наличием электронных состояний в запрещенной зоне полимера. В транспортных экспериментах [7] также наблюдалось наличие долгоживущих ловушечных состояний, которые приводили к необходимости использовать дополнительные меры к их разрядке для достижения удовлетворительной воспроизводимости результатов измерений.

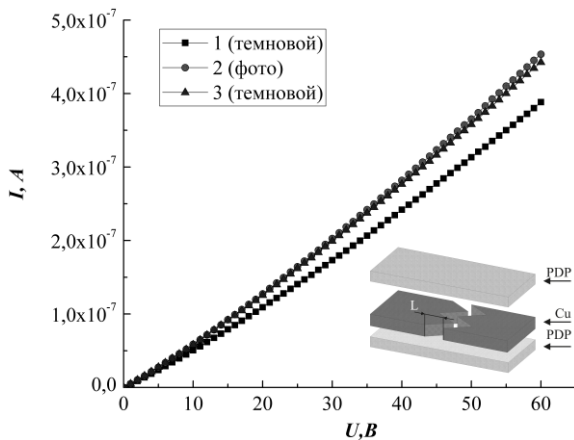


Рис. 1. ВАХ экспериментальной структуры: 1 – измерение в отсутствии освещения; 2 – измерение при УФ-освещении; 3 – повторное темновое измерение

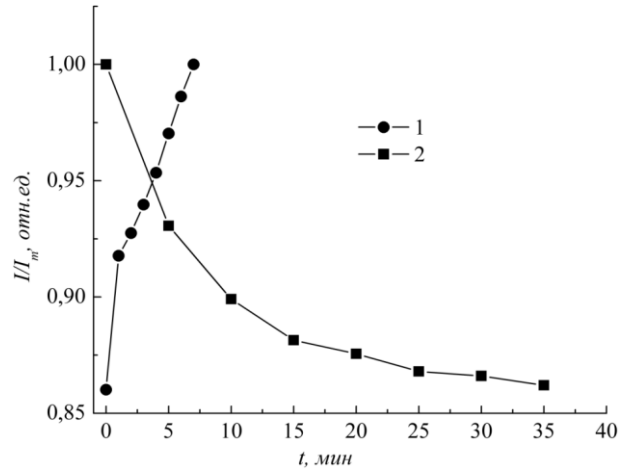


Рис. 2. Зависимость относительного изменения тока от времени (I_m максимальное значение тока) в процессе освещения (кривая 1) и в отсутствии освещения (кривая 2)

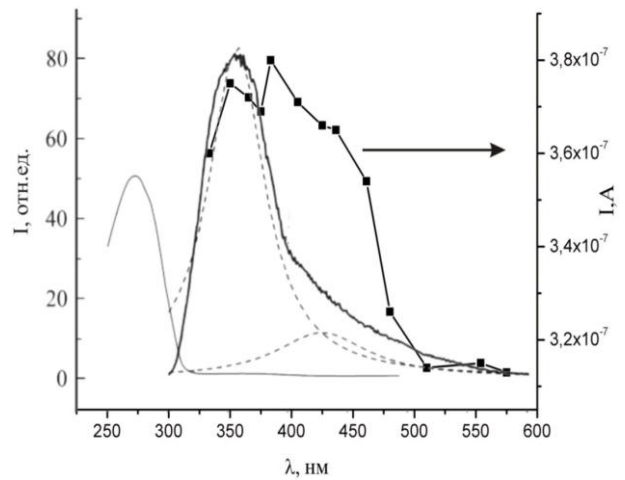


Рис. 3. Спектры поглощения и флуоресценции пленки ПДФ. Тонкая линия – спектр поглощения, жирная – спектр флуоресценции при длине волны возбуждения 270 нм, штриховые – разложение спектра флуоресценции на лоренцианы. Квадратиками показаны значения токов при соответствующих длинах волн оптического излучения, измеренные при напряжении 20 В

Заключение. Результаты, описанные в работе, подтверждают влияние длины волны падающего излучения на величину тока, протекающего вдоль границы раздела двух полимерных пленок. Отличительной особенностью фотопроводимости границы раздела является совпадении максимума спектров возбуждения и максимума зависимости величины тока от длины волны падающего излучения.

Литература

References

1. Di Gennaro E., Scotti di Uccio U., Aruta C., Cantoni C., Gadaleta A., Lupini A.R., Maccariello D., Marré D., Pallecchi I., Paparo D., Perna P., Riaz M., Granozio F.M. Persistent Photoconductivity in 2D Electron Gases at Different Oxide Interfaces // *Advanced Optical Materials*. 2013. V. 1 (11). P. 834–843.
2. Zan H.-W., Yen K.-H. High Photoresponsivity of Pentacene-Based Organic Thin-Film Transistors with UV-Treated PMMA Dielectrics // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2008. V. 11 (8). P. 222–225.
3. Torikai A., Ohno M., Fueki K. Photodegradation of poly(methyl methacrylate) by monochromatic light: Quantum yield, effect of wavelengths, and light intensity // *J. Appl. Polym. Sci.* 1990. V. 41 (5–6). P. 1023–1032.
4. Gadiev R.M., Lachinov A.N., Salikhov R.B., Rakhmееv R.G., Kornilov V.M., Yusupov A.R. The conducting polymer/polymer interface // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 173305.
5. Ламперт М.А., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 413 с.
6. Alves H., Molinari A.S., Xie H., Morpurgo A.F. Metallic conduction at organic charge-transfer interfaces // *Nature Mater.* 2008. V. 7. P. 574–580.
7. Антипин В.А., Мамыкин Д.А., Лачинов А.Н., Ковалев А.А., Остахов С.С., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Казаков В.П. Рекомбинационная люминесценция пленок полиарилефталидов. II. Последействие, инициированное электровозбуждением пленок полиарилефталидов // *Химия высоких энергий*. 2010. Т. 44, № 4. С. 345–347.

1. Di Gennaro E., Scotti di Uccio U., Aruta C., Cantoni C., Gadaleta A., Lupini A.R., Maccariello D., Marré D., Pallecchi I., Paparo D., Perna P., Riaz M., Granozio F.M. Persistent Photoconductivity in 2D Electron Gases at Different Oxide Interfaces. *Advanced Optical Materials*, 2013, vol. 1 (11), pp. 834–843.
2. Zan H.-W., Yen K.-H. High Photoresponsivity of Pentacene-Based Organic Thin-Film Transistors with UV-Treated PMMA Dielectrics. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2008, vol. 11 (8), pp. 222–225.
3. Torikai A., Ohno M., Fueki K. Photodegradation of poly(methyl methacrylate) by monochromatic light: Quantum yield, effect of wavelengths, and light intensity. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, vol. 41 (5–6), pp. 1023–1032.
4. Gadiev R.M., Lachinov A.N., Salikhov R.B., Rakhmееv R.G., Kornilov V.M., Yusupov A.R. The conducting polymer/polymer interface. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, vol. 98, p. 173305.
5. Lampert M.A., Mark P. Current injection in solids. Russian edition. Moscow, Mir, 1973. 413 p.
6. Alves H., Molinari A.S., Xie H., Morpurgo A.F. Metallic conduction at organic charge-transfer interfaces. *Nature Mater.*, 2008, vol. 7, pp. 574–580.
7. Antipin V.A., Mamykin D.A., Lachinov A.M., Kovalev A.A., Ostakhov S.S. Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N., Kazakov V.P. Recombination luminescence of poly(arylene phthalide) films: 2. Afterglow emission induced by electric excitation in poly(arylene phthalide) films. *Khimiya vysokikh energii*, 2010, vol. 44, no. 4, pp. 345–347.

DEPENDENCE OF PHOTOCONDUCTIVITY OF THE POLYMER / POLYMER INTERFACE ON THE WAVELENGTH OF OPTICAL RADIATION

© A.R. Yusupov¹, A.N. Lachinov^{1,2}, D.D. Karamov², L.R. Kalimullina¹

¹Akmullakh Bashkir State Pedagogical University,
3a, ulitsa Oktyabrskoy revolyutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

²Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre,
Russian Academy of Sciences,
151, prospekt Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

This paper investigates photoconductive properties of the interface between two polymer dielectrics. A polymer from the class of polyheteroarylenes, polydiphenylenephthalide (PDP), is chosen as the research object. The

study of photoconductivity in the PDP/PDP interface shows that ultraviolet radiation has the greatest effect on the photocurrent growth. A detailed study of the influence of ultraviolet radiation on the photocurrent growth shows that the process has some delay. In particular, upon irradiation of the sample, the photocurrent growth to its maximum value at a fixed intensity of the incident radiation occurs within a few seconds. However, the return of the sample to its original state takes much longer and can be more than 30 minutes. This feature is typical for the interface between PDP films. It is important to note that in the bulk of the PDP film, such an effect of the current growth under irradiation is not observed. At the same time, the prolonged process of current relaxation after switching off the illumination source can be associated with peculiarities of the volume of the polymer film, as well as the interface between two polymer layers. The study of the effect of irradiation on the charge carrier mobility shows that the mobility, upon irradiation of the PDP / PDP interface, doubles on average.

The study of the effect of optical radiation on the interface properties is carried out using a method based on the measurement of current-voltage characteristics. This work investigates the effect of the optical radiation wavelength on the photocurrent maximum measured in the structure with the PDP/PDP interface. Interference filters are used to change the wavelength. The light source is a 150 W xenon lamp. The results obtained during the performed measurements show that the photocurrent maximum does not coincide with the absorption maximum of thin PDP films. However, it has been found that the obtained dependence of the photocurrent maximum on the optical radiation wavelength is in good agreement with the excitation spectrum of PDP films.

Key words: polydiphenylenephthalide, photoconductivity, relaxation, dipole moment.