

УДК 538.97

DOI: 10.31040/2222-8349-2023-0-1-28-31

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
НА ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ДВУХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК**

© Н.А. Панова, В.О. Лабуда, А.Р. Юсупов, А.Н. Лачинов

Изучение оптических свойств в органических материалах требует учета широкого спектра особенностей данных материалов в связи с их чувствительностью к внешнему воздействию и агрессивной окружающей среде. В данной работе были изучены особенности фотопроводимости границы раздела двух диэлектриков (полидифениленфталата (ПДФ)), изготовленных при разных условиях. Сушка проводилась на воздухе и в вакууме. Данное исследование является необходимым для определения особенностей процесса изготовления и его влияния на фотопроводящие свойства границы раздела. В настоящее время структура границы раздела полимер/полимер достаточно хорошо исследована различными методами, в частности атомно-силовой микроскопией. Однако существует определенная сложность в получении повторяющихся результатов из-за наличия подрастворения нижней пленки ПДФ при нанесении верхнего полимерного слоя. В данной работе фотопроводящие свойства были изучены на основании проведенных измерений вольтамперных характеристик (ВАХ) и кривых роста и релаксации фототока. На основании результатов, полученных в рамках данной работы, можно сделать выводы о вкладе метода сушки экспериментальных структур на фотопроводимость границы раздела.

Известно, что существенный вклад в электропроводность тонких пленок ПДФ оказывает кислород. Ранее на данном полимерном материале было показано, что наличие кислорода приводит к уменьшению проводимости пленок ПДФ за счет формирования ловушек носителей заряда. Причем при взаимодействии кислорода с фрагментами полимерной молекулы не возникает химической связи, что приводит к обратимому изменению электропроводности при изменении концентрации кислорода. Благодаря этому пленки ПДФ демонстрируют высокую стабильность электрофизических характеристик в течение нескольких лет при проведении повторных измерений в условиях открытой атмосферы и при комнатной температуре. Можно утверждать, что влияние на отклик фотопроводимости в органических материалах, а также на время релаксации может быть связано с наличием кислородных ловушек в пленках ПДФ, увеличивая время релаксации. Данный результат чрезвычайно важен с точки зрения практического применения данных структур.

Ключевые слова: полидифениленфталат, фотопроводимость, релаксация.

Введение. Ранее в работах [1, 2] было показано, что облучение границы раздела пленок полидифениленфталата (ПДФ) приводит к росту тока. Установлено, что основное влияние на рост тока оказывает облучение, длиной волны 405 нм. Механизм роста фототока вдоль границы раздела определяется формированием долгоживущих состояний, генерирующихся

в полосе экситонного поглощения вблизи 405 нм. Кроме того, существенный вклад в рост фототока оказывает механизм формирования двумерной области вдоль границы раздела двух полимерных диэлектриков, обусловленный наличием относительно большого дипольного момента бокового фрагмента ПДФ ~ 5.6 Д. На поверхности пленки боковые фрагменты

ПАНОВА Надежда Александровна, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: naduasha.panova99@mail.ru

ЛАБУДА Василий Олегович, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: labuda.vasya2@mail.ru

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., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: Lachinov_a@mail.ru

создают дипольно-упорядоченную структуру [4]. При фотовозбуждении электрон в результате непрямого перехода переходит с орбитали скелетной части молекулы на орбитали бокового фрагмента, тем самым меняя его локальный дипольный момент. Ранее обнаруженный переход фотовозбужденного электрона в триплетное состояние стабилизирует это состояние на довольно продолжительное время, что мы и наблюдаем в эксперименте по фотовозбуждению границы раздела.

Объекты и методы исследования. Перенос носителей заряда в органических материалах существенно зависит от условий изготовления экспериментальных структур и окружающей среды. В данной работе исследования проводились на структурах двух типов. Первая группа образцов изготавливалась в воздушной атмосфере. Вторая группа образцов сушилась в вакууме. В качестве исследуемого материала был использован полидифениленфталид (ПДФ). Экспериментальные образцы представляли собой структуру полимер/полимер и изготавливались в несколько этапов. Первый этап включал в себя подготовку подложки. Далее наносился полимер методом центрифугирования. Напыление электродов осуществлялось методом термического напыления, после чего наносился верхний полимерный слой. Облучение экспериментальных структур осуществлялось лазерами с длинами волн 405, 520 и 636 нм. Анализ изменения тока при фотооблучении проводился в рамках методики измерения вольтамперных характеристик. Для этого был использован источник – измеритель Keithley-2400. Для измерения люкс-амперных характеристик изменение мощности лазеров контролировалось с использованием измерителя мощности лазеров.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 и 2 представлены ВАХ без освещения для образцов, сушка которых происходила на воздухе (рис. 1) и в вакууме (рис. 2). Как можно видеть, полученные ВАХ отличаются. Для сравнения, в ходе дальнейших измерений, были выбраны образцы со схожими характеристиками. В данном случае это образцы 1 и 3.

На данных образцах были проведены измерения временных зависимостей роста и релаксации фототока. Полученные результаты представлены на рис. 3 и 4. При включении источника освещения ток возрастает в 1.4 раза

(кривая 1(вкл), рис. 3). Кривая 2(выкл) соответствует случаю отключения освещения.

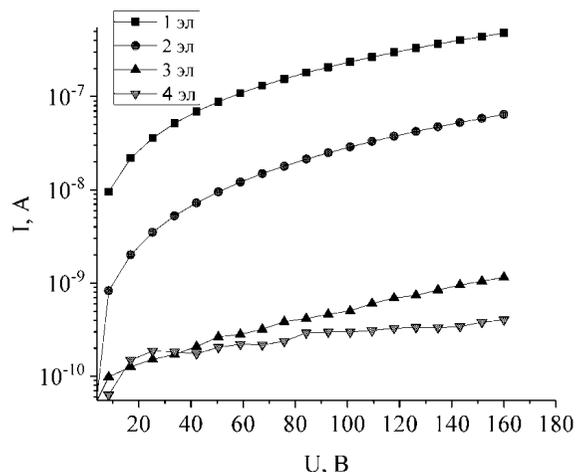


Рис. 1. ВАХ образцов полученных на воздухе

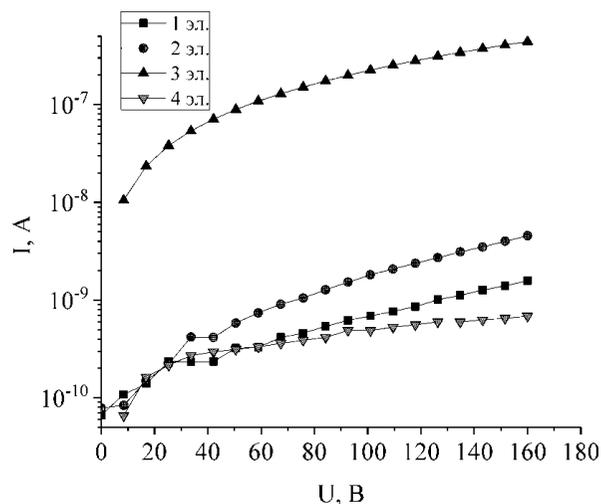


Рис. 2. ВАХ образцов, сушка которых проводилась в вакууме

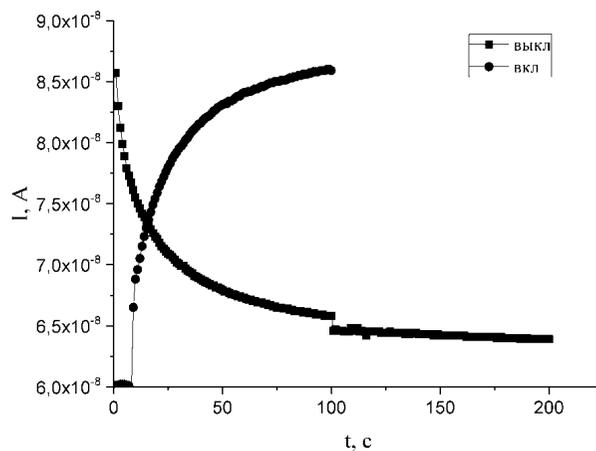


Рис. 3. Кривая роста и релаксации фототока для образца 1

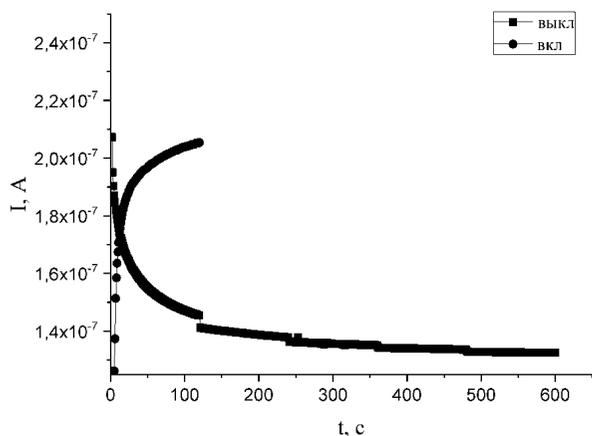


Рис. 4. Кривая роста и релаксации фототока для образца 3

Аппроксимация данной кривой линией тренда позволила получить уравнение $y = 9 \cdot 10^{-8} \cdot t^{-0,057}$, используя которое удалось рассчитать время релаксации, $t = 1250 \text{ c} = 20 \text{ мин}$. На рис. 4 представлена кривая релаксации для 3 образца, сушка которого производилась в вакууме. В отличие от электрода 1, ток при фотооблучении вырос в 1.7 раз. Аппроксимация данной кривой линией тренда позволила получить уравнение кривой $y = 2 \cdot 10^{-7} \cdot t^{-0,071}$. Полученное время релаксации $t = 685 \text{ c} = 11.41 \text{ мин}$.

Заключение. Результаты, полученные в рамках данной работы, позволяют сделать вывод, что методика изготовления экспериментальных структур может существенно повлиять на свойства фотопроводимости границы раздела полимер/полимер. Важным компонентом, оказывающим вклад в изменении фотопроводящих свойств границы раздела, является кислород. Ранее в работе [4] было показано, что формирование ловушек для носителей заряда, обусловленных наличием кислорода, приводит к уменьшению проводимости в пленках ПДФ. Как было показано, взаимодействие кислорода с фрагментами полимерной молекулы не возникает химической связи, что приводит к обратимому изменению электропроводности при изменении концентрации кислорода. Аналогичный вклад кислорода в изменение фотопроводящих свойств в структурах на основе перовскитов описан в работах [5, 6], где кислород рассматривался как дефект кристаллической решетки.

Литература

1. Юсупов А.Р., Лачинов А.Н., Карамов Д.Д., Калимуллина Л.Р. Зависимость фотопроводимости

границы раздела полимер/полимер от длины волны оптического излучения // Известия Уфимского научного центра РАН. 2021. № 2. С. 40–44.

2. Юсупов А.Р., Лачинов А.Н., Гадиев Р.М., Рахматова Л.И., Калимуллина Л.Р., Байбулова Г.Ш. Фотопроводимость вдоль границы раздела полимер/полимер // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 7. С. 1111–1115.

3. Лачинов А.Н., Антипин В.А., Казаков В.П., Ковалев А.А., Салазкин С.Н., Мешкова С.Б. Электролюминесценция в несопряженных полимерах на основе пленок полиарилефталидов // Теоретическая и экспериментальная химия. 2009. Т. 45. № 1. С. 42–45.

4. Юсупов А.Р., Лачинов А.Н., Калимуллина Л.Р., Гадиев Р.М., Никитина Д.В. Влияние кислорода на электропроводящие свойства тонких пленок полимерного диэлектрика // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 3. С. 581–586.

5. Liu H. et al. Adjusting the photoconductive properties of LaCoO_3 thin films by epitaxial strain // Optical Materials. 2021. V. 121. P. 111537.

6. Davidenko N.A., Guba N.F., Grebinskaya L.N. Photoelectric Characteristics of Composite Carbazole Polymerfilms Containing 1,8-Naphthoylene-1',2'-Benzimidazole // J. Appl Spectrosc. 2005. V. 72. P. 685–689.

References

1. Yusupov A.R., Lachinov A.N., Karamov D.D., Kalimullina L.R. Dependence of photoconductivity of the polymer/polymer interface on the wavelength of optical radiation // Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN, 2021, no. 2, pp. 40–44.

2. Yusupov A.R., Lachinov A.N., Gadiev R.M., Rakhmatova L.I., Kalimullina L.R., Baibulova G.Sh. Photoconductivity along the polymer/polymer interface // Solid state physics, 2020, vol. 62, no. 7, pp. 1111–1115.

3. Lachinov A.N., Antipin V.A., Kazakov V.P., Kovalev A.A., Salazkin S.N., Meshkova S.B. Electroluminescence in unconjugated polymers based on poly(arylene phthalide) films // Theoretical and Experimental Chemistry, 2009, vol. 45, no. 1, pp. 42–45.

4. Yusupov A.R., Lachinov A.N., Kalimullina L.R., Gadiev R.M., Nikitina D.V. The effect of oxygen on the electrically conductive properties of polymer dielectric thin films // Solid state physics, 2019, vol. 61, no. 3, pp. 581–586.

5. Liu H. et al. Adjusting the photoconductive properties of LaCoO_3 thin films by epitaxial strain // Optical Materials, 2021, vol. 121, p. 111537.

6. Davidenko N.A., Guba N.F., Grebinskaya L.N. Photoelectric Characteristics of Composite Carbazole Polymerfilms Containing 1,8-Naphthoylene-1',2'-Benzimidazole // J. Appl Spectrosc, 2005, vol. 72, pp. 685–689.



**STUDY OF THE INFLUENCE OF MANUFACTURING CONDITIONS
ON THE PHOTOCONDUCTIVITY OF THE SECTION BOUNDARY OF TWO POLYMER FILMS**

© N.A. Panova¹, V.O. Labuda¹, A.R. Yusupov¹, A.N. Lachinov^{1,2}

¹ Bashkir State Pedagogical University n.a. M. Akmulla,
3-a Oktyabrskoj revoljucii st., Ufa, Russian Federation

² Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
71, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

The study of optical properties in organic materials requires taking into account a wide range of features of these materials in connection with their sensitivity to external influences and aggressive environment. In this work, we studied the features of the photoconductivity of the interface between two dielectrics (polydiphenylene phthalide (PDP)) manufactured under different conditions. Drying was carried out in air and in vacuum. This study is necessary to determine the features of the manufacturing process and its effect on the photoconductive properties of the interface. Currently, the structure of the polymer / polymer interface has been fairly well studied by various methods, in particular, atomic force microscopy. However, there is a certain difficulty in obtaining repeatable results due to the presence of dilution of the lower PDP film when the upper polymer layer is applied. In this work, the photoconductive properties were studied on the basis of the measurements of the current-voltage characteristics (CVC) and the curves of the growth and relaxation of the photocurrent. Based on the results obtained within the framework of this work, it is possible to draw conclusions about the contribution of the drying method of experimental structures to the photoconductivity of the interface.

It is known that oxygen makes a significant contribution to the electrical conductivity of thin PDP films. Earlier, it was shown on this polymer material that the presence of oxygen leads to a decrease in the conductivity of PDP films due to the formation of charge carrier traps. Moreover, when oxygen interacts with fragments of a polymer molecule, a chemical bond does not arise, which leads to a reversible change in electrical conductivity with a change in oxygen concentration. Due to this, the PDP films demonstrate a high stability of the electrophysical characteristics for several years when repeated measurements are carried out in an open atmosphere and at room temperature. It can be argued that the effect on the response of photoconductivity in organic materials, as well as on the relaxation time, can be associated with the presence of oxygen traps in the PDP films, increasing the relaxation time. This result is extremely important from the point of view of the practical application of these structures.

Keywords: polydiphenylene phthalide, photoconductivity, relaxation.