

УДК 539.2

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В КОМПОЗИТЕ ПОЛИ-N-ВИНИЛКАРБАЗОЛА С ПРОИЗВОДНЫМИ ТИЕНО[3,2-b]ИНДОЛА

**А.В. АСТАФЬЕВ¹, М.Г. ТЕДОРАДЗЕ², канд. хим. наук,
А.Р. ТАМЕЕВ², д-р физ.-мат. наук**

¹Московский институт электроники и математики им. А.Н. Тихонова Национального исследовательского университета Высшая школа экономики, Москва, 101000, РФ

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, 119071, РФ

e-mail: avastafev@gmail.com

DOI: 10.31044/1684-579X-2024-0-5-17-21

Поступила в редакцию 24.08.2023; после доработки 13.11.2023; принята к публикации 30.01.2024.

Эффективность фотогенерации носителей заряда в пленках поли-N-винилкарбазола, сенсибилизированного производными тиено[3,2-b]индола, была определена с помощью электрофотографического метода. Для близких по химическому строению молекул тиено[3,2-b]индола значения измеренной эффективности фотогенерации отличаются в два раза, что связано с разной эффективностью переноса дырок из слоя фотопроводника на электрод.

Ключевые слова: полимерный композит, фотопроводимость, электрофотографический метод.

Введение

Для фотоактивных материалов, разрабатываемых для органических оптоэлектронных устройств (фотодиоды, фототранзисторы, фотовольтаические элементы) одной из ключевых характеристик является квантовый выход фотогенерации носителей заряда. Он равен отношению фотогенерированных электронов и дырок к количеству поглощенных квантов возбуждающего излучения. Особенность органических фотопроводников состоит в том, что при поглощении света в них происходит генерация не свободных электронов и дырок, а экситонов. Экситон может распасться на электрон и дырку (например, под действием тепла и электрического поля) или релаксировать в невозбужденное состояние. В последнем случае электрон и дырка рекомбинируют с излучением фотонов (фотолюминесценция) или без излучения.

Измерение начального квантового выхода фотогенерации представляет собой трудную задачу. В этой связи актуальным становится измерение квантовой эффективности фотогенерации носителей заряда — характеристики, определяемой экспериментальными методами, которая отражает уровень начального квантового выхода фотогенерации.

Известный электрофотографический (ЭФ) метод позволяет измерять квантовую эффективность фотогенерации свободных электронов и дырок [1]. Метод воспроизводит ЭФ-процесс в копировальных аппаратах и лазерных принтерах. В ЭФ-методе у пленочного образца одна поверхность свободная от металлического электрода, а подложка-электрод заземлена. С помощью коронного разряда на свободную поверхность наносят монополярные ионы. Под действием светового потока в слое генерируются свободные носители. Носители заряда

одной полярности и начинают двигаться к заземленному электроду, уменьшая поверхностный потенциал на свободной поверхности пленки. По начальной скорости спада поверхностного потенциала оценивают эффективность фотогенерации носителей заряда. Для повышения скорости сбора носителей заряда на заземленном электроде между электродом и слоем органического фотопроводника добавляют электропроводящий слой. Ранее нами было показано, что введение наночастиц кремния в электропроводящий слой комплекса поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистиролсульфоновой кислотой (ПЭДОТ: ПСК) повышает эффективность сбора дырок на электроде по дополнительным каналам из наночастиц в транспортном слое [2].

Недавно были синтезированы новые органические полупроводники ISC, содержащие тиено[3,2-*b*]индол в качестве электронодонорного звена и бензо[*b*]тиено[2,3-*d*]тиофен — 3(2H) — 1 в качестве электроноакцепторной группы [3]. В этой связи они обладают биполярной проводимостью. Показано, что подвижность носителей заряда в тонких пленках составляет порядка 10^{-6} — 10^{-5} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. В частности, эти соединения применимы в качестве зарядо-транспортных слоев материалов для перовскитных фотоэлементов.

Цель настоящей работы — исследование с помощью ЭФ-метода эффективности фо-

тогенерации носителей заряда в названных производных тиено[3,2-*b*]индола для установления условий их применения их в качестве фотоактивной добавки в полимерный композит.

Экспериментальная часть

В работе были приготовлены полимерные композиты на основе поли-*N*-винилкарбазола (ПВК, Acros) с добавкой производного тиено[3,2-*b*]индола ISC3 или ISC4 (рис. 1). Обозначения соединений взяты из работы [3]. Для этого смешивали 0,2 мл раствора ПВК (М. м. 90 000) и 0,01 мл раствора тиено[3,2-*b*]индола в хлорбензоле с концентрацией 80 и 10 мг/мл соответственно. Раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение суток. Концентрация добавки в ПВК составила 0,62—0,63% (мас.). Низкая концентрация сенсibilизатора выбрана для того, чтобы концентрация генерированных электронов и дырок не возмущала однородного электрического поля в объеме пленки.

Образцы для измерения эффективности фотогенерации имели следующие слои: ИТО/ПЭДОТ: ПСК/ПВК: ISC, структура молекул показана на рис. 1. Для этого на стеклянную подложку с прозрачным электропроводящим слоем ИТО (In_2O_3 : SnO_2) были последовательно нанесены слой ПЭДОТ: ПСК (Clevios AI 4083) с наночастицами кремния *n*-типа и слой фотоактивного композита ПВК: ISC. Наночастицы Si (сред-

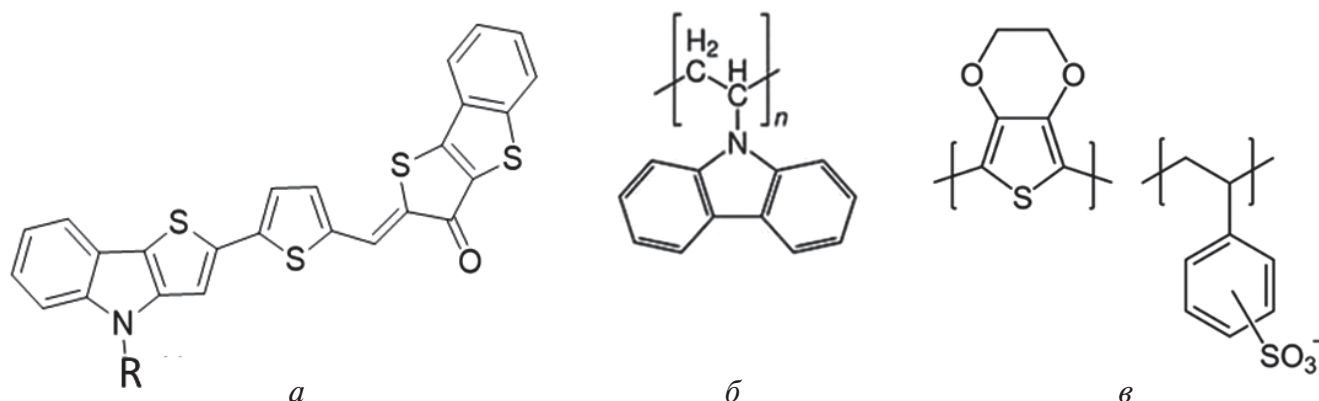


Рис. 1. Структура молекул:

a — производные тиено[3,2-*b*]индол-бензо[*b*]тиено[2,3-*d*]тиофен — 3(2H) — один ISC3: $R = 2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_{12}$; ISC4: $R = n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}$; *b* — поли-*N*-винилкарбазола (ПВК); *v* — поли(3,4-этилендиокситиофен)полистиролсульфоната (ПЭДОТ: ПСК)

ний размер 80 нм [4]) в ПЭДОТ: ПСК повышают эффективность переноса дырок из фотопроводника на ИТО, как это было ранее показано нами в работе [2]. Слой ПЭДОТ: ПСК (*n*-Si) толщиной 40 нм был полит водным раствором. Объемная доля наночастиц составляла ~10%. Образцы ИТО с покрытием ПЭДОТ: ПСК (*n*-Si) прокаливали в термошкафу при температуре 90 °С в течение 15 мин и медленно охлаждали до комнатной температуры. Далее на образцы стекло/ИТО/ПЭДОТ: ПСК (*n*-Si) наносили по 0,15 мл полимерного композита ПВК: ISC и сушили в замкнутом объеме в парах хлорбензола в течение суток для медленного удаления растворителя. В результате получали однородные пленки толщиной 3,5 мкм.

В ЭФ-методе на свободную поверхность образца сначала осаждали положительные ионы H_2O^+ , которые создавались с помощью коронного разряда на остриях проволок, помещенных над образцом (рис. 2), а затем регистрировали кинетику спада поверхностного потенциала образца под действием излучения с длиной волны 520 нм от светодиода. Коронный разряд создавали при подаче на коронирующие проволоки потенциала 5–7 кВ относительно земли. Положительные ионы направляли на поверхность образца, приложив на сетку положительный потенциал 300–500 В. Потенциал поверхностного заряда пленки и его спад регистрировали с помощью электрометра на основе полевого транзистора [2]. Сбор регистрируемых сигналов производили с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) с частотой дискретизации 360 Гц и прямым экспортом данных в графические пакеты. Погрешность измерений составляла $\pm 0,05\%$.

Результаты и их обсуждение

Типичный сигнал фотоиндуцированного спада поверхностного потенциала образца

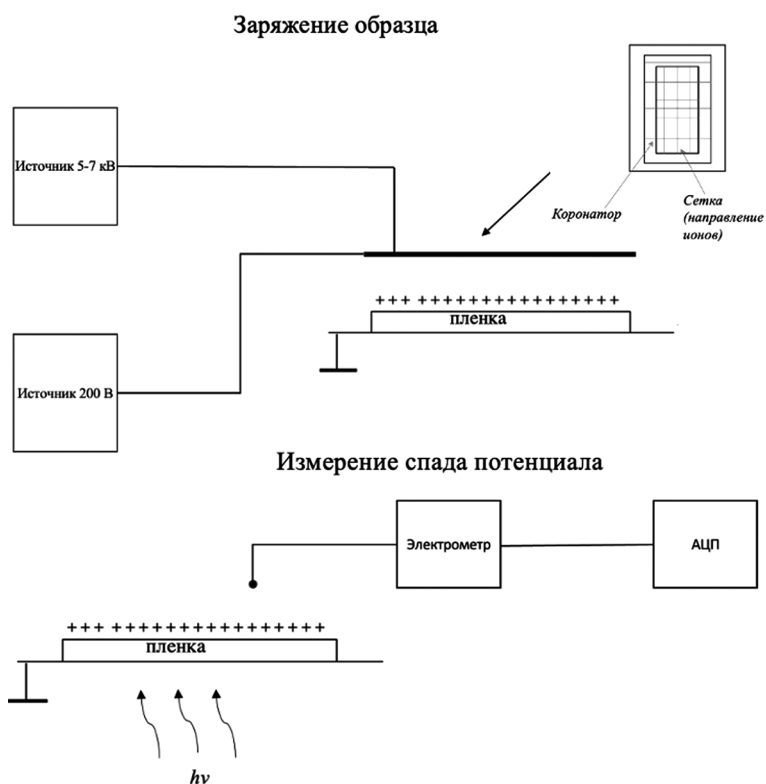


Рис. 2. Схема зарядки ионами и измерения потенциала поверхности полимерной пленки

приведен на рис. 3. Расчет эффективности фотогенерации Φ выполняли согласно выражению:

$$\Phi = C \left(\frac{dV}{dt} \right)_0 \frac{E_{\text{фот}}}{eP_{\text{пад}} (1 - 10^{-D})},$$

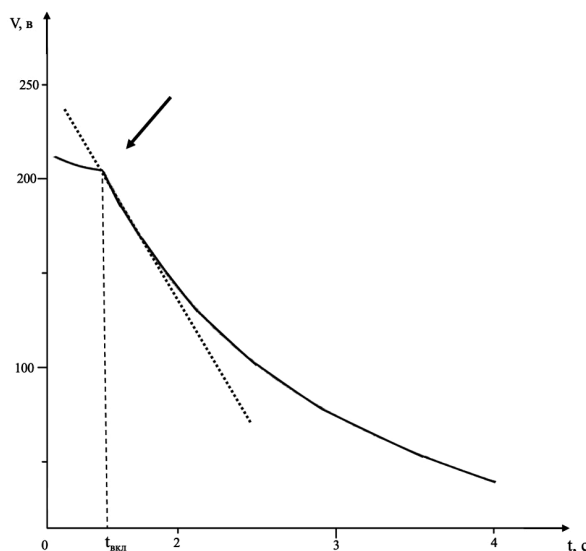


Рис. 3. Кривая спада потенциала $V(t)$ на поверхности пленки композита ПВК: ISC4 при фотовозбуждении светом с длиной волны 520 нм и мощностью $6,6 \cdot 10^{-6}$ Вт/см². Стрелкой показан момент включения освещения

где C — удельная электрическая емкость полимерного образца, равная $7,6 \cdot 10^{-15}$ [$\Phi/\text{см}^2$], $(dV/dt)_0$ — скорость спада потенциала в начальный момент освещения [В/с], $P_{\text{пад}}$ — мощность светового потока $6,6 \cdot 10^{-6}$ [Вт/см^2], D — оптическая плотность пленок композитов, равна 0,07 на длине волны 520 нм, $E_{\text{фот}}$ — энергия фотона $3,82 \cdot 10^{-19}$ [Дж], e — заряд электрона [Кл]. Для образцов с полимерным композитом ПВК: ISC3 и ПВК: ISC4 эффективность фотогенерации составила 3,0% и 1,6% соответственно.

Хотя химическая структура молекул ISC3 и ISC4 отличается только алкильными группами R (см. рис. 1), энергии уровней верхней заполненной и нижней свободной молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО) отличаются согласно данным, полученным с помощью УФ-фотоэлектронной спектроскопии [3]. На рис. 4 показана диаграмма энергетических уровней ВЗМО и НСМО для молекул, входящих в состав композитов и зарядо-транспортного слоя, границы зоны проводимости и валентной зоны кремния и работа выхода ИТО. Свет с длиной волны 520 нм поглощают только молекулы ISC. После распада экситона дырки, располагающиеся на уровне энергии, примерно, равном уровню ВЗМО, совершают прыжковый транспорт по уровням молекул ISC к слою ПЭДОТ: ПСК (n -Si) и далее

на электрод ИТО. Электроны могут дрейфовать к поверхности пленки, имеющей положительный потенциал, или остаются на локализованных состояниях ISC или ПВК. При заданной частоте дискретизации АЦП носители заряда успевают претерпеть захват на глубокие и мелкие ловушки, и измерение фотогенерации носителей заряда контролируется прыжковым транспортом. В наших образцах ключевым фактором скорости спада поверхностного потенциала выступает эффективность переноса дырок с молекул ISC на транспортные уровни ПЭДОТ: ПСК и n -Si. Перенос дырок с молекул ISC3 энергетически выгоден, в то время как перенос с молекул ISC4 на уровень ВЗМО ПЭДОТ: ПСК и в валентную зону n -Si затруднен из-за энергетического барьера. Именно это обстоятельство объясняет разную скорость изменения поверхностного потенциала $(dV/dt)_0$ и, как результат, разные значения эффективности фотогенерации носителей заряда в образцах композитов ПВК с ISC3 и ISC4.

Выводы

В пленках полимерных композитов на основе поли-N-винилкарбазола и производных тиено[3,2-b]индола (ISC) электрофотографическим методом была измерена начальная скорость фотоиндуцированного спада поверхностного потенциала и рассчитаны значения эффективности фотогенерации носителей заряда. Транспортным слоем дырок в образцах служил электропроводящий композит полимерного комплекса ПЭДОТ: ПСК с наночастицами кремния n -Si. Значения эффективности фотогенерации в композитах с производными тиено[3,2-b]индола ISC3 и ISC4 отличаются в два раза. Поскольку хромофорная часть молекул ISC3 и ISC4 одинаковая, то на измеряемую эффективность фотогенерации носителей заря-

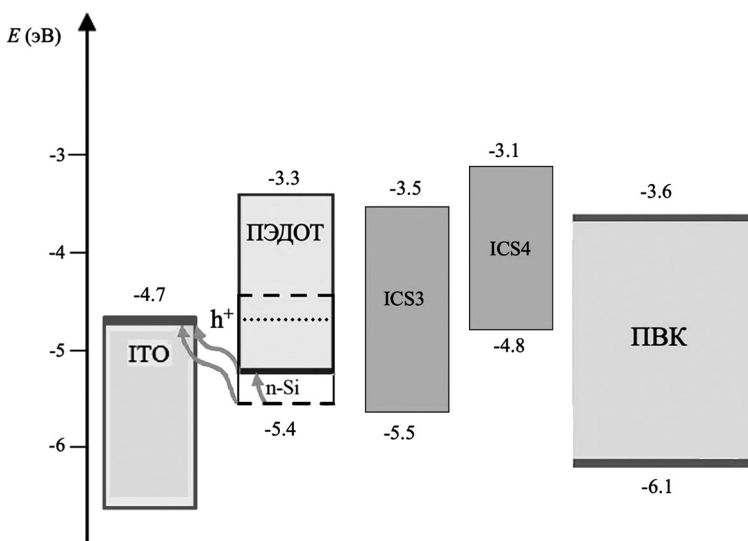


Рис. 4. Диаграмма энергетических уровней ВЗМО и НСМО молекул и работы выхода ИТО относительно вакуума

да влияет эффективность переноса дырок с молекул ISC на транспортные уровни ПЭДОТ: ПСК и *n*-Si. Таким образом, при сенсбилизации полимера низкомолекулярными соединениями следует принимать во внимание не только спектральную полосу электронного поглощения, но и положение уровней ВЗМО и НСМО этих соединений относительно уровней энергии электронных состояний в прилегающем функциональном слое, который обеспечивает транспорт носителей заряда на электроды оптоэлектронного устройства.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Borsenberger P.M., Weiss D.S.** Organic photo receptors for xerography. New York: Marcel Dekker, Inc. 1999. 768 p.
2. **Astafev A.V., Sayarov I.R., Tedoradze M.G., Ilin A.S., Tameev A.R.** The photoconductivity of a composite of poly-N-vinylcarbazole with carbocyanine dye improved by silicon nanoparticles // Nanobiotechnology Reports. 2023. V. 18. No7. P. 1–5.
3. **Steparuk S., Irgashev R.A., Zhilina E.F., Rusinov G.L., Petrova S.A., Saranin D.S., Aleksandrov A.E., Tameev A.R.** Thieno[3,2-b]indole — benzo[b]thiophen [2,3-d]thiophen — 3(2H) — one-based D— π —A molecules as electron transport materials for perovskite solar cells // New Journal of Chemistry. 2022. V. 46. Iss. 34. P. 16612–16617. DOI: 10.1039/d2nj02202h
4. **Савин К.А., Форш П.А., Казанский А.Г., Амаев Д.В., Тамеев А.Р., Тедорадзе М.Г., Преснов Д.Е., Форш Е.А., Кульбачинский В.А., Кашкаров П.К.** // Российские нанотехнологии. 2020. Т. 15. № 6. С. 794–802.

Уважаемые подписчики!

В связи с участвовавшими случаями распространения контрафактной продукции и невыполнения договорных обязательств со стороны некоторых подписных агентств убедительная просьба оформлять подписку только в рекомендуемых агентствах (список агентств приведен ниже). Также напоминаем, что все журналы, выпускаемые ООО «Наука и технологии», снабжены голограммой на первой сторонке обложки. При отсутствии голограммы просьба незамедлительно сообщать об этом в издательство по тел.: +7(495)223-09-10 или e-mail: market@nait.ru.

Рекомендуемые подписные агентства:

ООО «УРАЛ-ПРЕСС», ООО «АГЕНТСТВО «КНИГА-СЕРВИС».