

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 12, с. 2161–2166

УДК 541(64+14).537.3

### ВЛИЯНИЕ СВЕТА НА ЭФФЕКТ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК<sup>1</sup>

© 2008 г. **В. А. Колесников, М. Г. Тедорадзе, А. Р. Тамеев, А. В. Ванников**

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 12.07.2007 г.  
Принята в печать 09.04.2008 г.

Экспериментально исследовано влияние излучения видимого диапазона на эффект переключения из низкопроводящего в высокопроводящее состояние тонких полимерных пленок под действием давления и прикладываемого к электродам напряжения. Эффект переключения наблюдали в допированных цианиновым красителем слоях полидифениленфталида и поливинилкарбазола. Допиравание красителем понижает напряжение, при котором происходит переключение полимера в проводящее состояние. Однако с течением времени образуется комплекс Al–краситель, что способствует повышению напряжения и давления, при которых происходит переключение. Установлено, что освещение образца приводит к появлению дополнительной проводимости, а в образцах, где наблюдается переключение в проводящее состояние, свет стимулирует переключение и ведет к блокированию инъектирующих центров для носителей заряда в низкопроводящем состоянии.

#### ВВЕДЕНИЕ

Систематическое изучение эффекта переключения тонких слоев полимеров из диэлектрического в проводящее состояние началось с 80-х годов XX века. Были исследованы десятки различных полимеров с разными электродами [1–5]. Как правило, это были широкозонные полимеры, не чувствительные к излучению в видимом диапазоне длины волн. Толщина полимерных слоев варьировалась от единиц нанометров до сотен микрон. Переключение в проводящее состояние индуцировалось одноосным сжатием, электрическим полем, магнитным полем, изменением граничных условий [1]. Однако практически отсутствовали исследования влияния света на эффект переклю-

чения. Поэтому нам представлялось интересным изучить зависимость переключения в проводящее состояние полимеров, допированных красителями, в зависимости от степени допирования и освещения.

Как указывалось в предыдущей работе [6], следует различать поверхностный и объемный эффекты перехода в проводящее состояние. Первый может быть обусловлен переходом от монополярной к биполярной инжекции носителей заряда, при которой происходит эффективная излучательная или безызлучательная рекомбинация носителей. В случае объемного эффекта переход образца в проводящее состояние сопровождается образованием весьма высокопроводящих каналов диаметром 10–50 нм, пронизывающих слой полимера от одного до другого электрода [1, 7]. Очевидно, что если полимер содержит примесные молекулы, которые могут ионизоваться под действием света, то в случае поверхностного эффекта освещение образца может приводить лишь к

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-34827, 08-03-00125, 08-03-007986) и Международного научно-технического центра (грант 3718).

E-mail: Kolesnikov1947@fromru.com (Тедорадзе Марина Гурамовна).

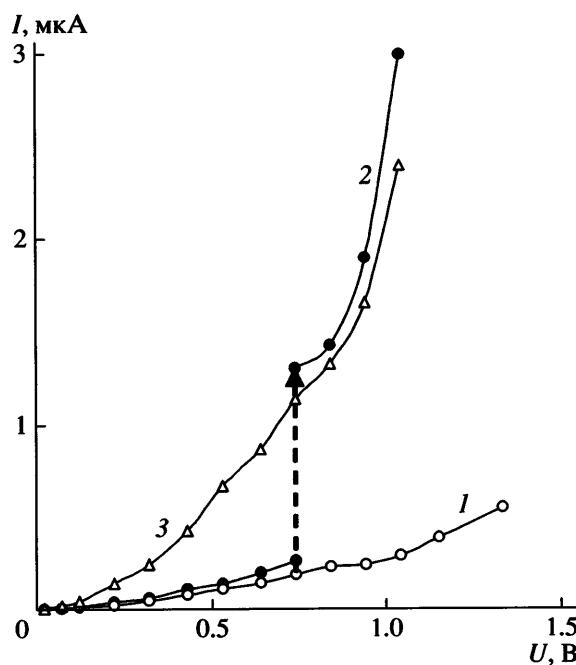


Рис. 1. ВАХ для образца с полимерным слоем ПВК + 30% красителя, нанесенным на необработанную подложку FTO, в низкопроводящем состоянии (1), при приложении давления 0.2 МПа (2) и в проводящем состоянии (3).

увеличению проводимости. Для случая объемного эффекта влияние фотогенерированных носителей заряда исследовалось в настоящей работе.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы изготавливали на врачающемся столике поливом раствора полимера на стеклянные подложки с нанесенным на них в заводских условиях проводящим слоем FTO ( $\text{SnO}_2$ , додированый фтором). Подложки отмывали в изопропаноле в ультразвуковой ванне и подвергали травлению в кислородной плазме. Далее на очищенную таким образом поверхность FTO термическим испарением в вакууме наносили слой алюминия толщиной ~1 нм. Известно [8], что нанесение нанометрового слоя алюминия уменьшает шероховатость подложек FTO. Полимеры растворяли в тетрахлорэтане, который предварительно дважды перегоняли. Слои сушили в темноте при комнатной температуре не менее суток. Толщину полимерных слоев оценивали на интерферометре МИИ-4. Исследовали слои толщиной 200–900 нм. В растворы полимеров добавляли цианиновый краситель 1,1'-диметил-3,3'-тет-

раметилкарбоцианин перхлорат в массовом соотношении с полимером 2, 10 и 30%. Краситель имеет интенсивную полосу поглощения в области 520–740 нм. Площадь образцов ~10 мм<sup>2</sup>. Верхние алюминиевые электроды наносили термическим испарением (напылением) металла в вакууме. Напыление проводили в вакуумной камере ВУП-4 в двух разных режимах – фракционном и обычном. Предполагается, что при фракционном напылении в полимере образуется значительное число инжекционных центров из верхнего электрода. Детально технология фракционного напыления изложена в работе [6].

Источником напряжения служила батарея алкалиновых элементов. Ток измеряли вольтметром-электрометром В7-30 или аналогичным прибором. При измерении вольтамперной характеристики (ВАХ) в режиме генератора тока в цепь последовательно включали сопротивление от 1 до 5 МОм.

При исследовании влияния излучения видимого диапазона на эффект переключения проводимости образец облучали светом, имеющим спектр, близкий к солнечному, с плотностью мощности 10 мВт/см<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все исследованные образцы переключались в проводящее состояние при выполнении определенных условий, а именно, при приложении достаточного одноосного механического давления и электрического напряжения. Допирание как полидифениленфталида (ПДФ), так и поливинилкарбазола (ПВК) цианиновым красителем облегчало условия перехода в проводящее состояние. Для свежеприготовленных образцов ПДФ толщиной 500 нм увеличение содержания красителя от 2 до 30 мас. % приводило к уменьшению напряжения перехода в высокопроводящее состояние, при одноосном давлении 0.2 МПа, в среднем от ~6 до ~3 В. Для таких же образцов ПВК при отсутствии дополнительного внешнего давления эти значения равны соответственно ~5.5 и ~4 В.

На рис. 1 представлены ВАХ для образца ПВК + 30% красителя. На подложку данного образца не наносился нанометровый слой Al, т. е. эта подложка была более шероховатой, чем остальные. Кривая 1 представляет ВАХ для об-

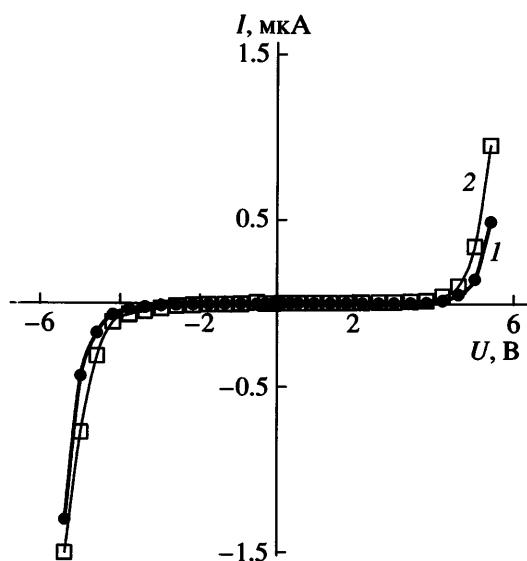


Рис. 2. ВАХ для образца ПВК + 2% красителя с нефракционным верхним электродом без приложения давления в отсутствие дополнительного освещения (1) и при облучении светом (2).

раза в низкопроводящем состоянии. На кривой 2 виден переход образца в более высокопроводящее состояние, который произошел при напряжении 0.75 В. При измерении кривой 2 к образцу было приложено одноосное давление 0.2 МПа. После этого, если давление не снималось, образец оставался в более высокопроводящем состоянии (кривая 3). Примечательно, что здесь все ветви кривых имеют квадратичную зависимость тока от напряжения. При снятии давления образец со временем переходил в низкопроводящее состояние.

Для всех остальных образцов использовались более гладкие подложки FTO (с нанесенным на них нанометровым слоем Al). Для образцов на этих подложках ВАХ в более высокопроводящем состоянии имели вид степенной зависимости с показателем степени больше 8 в случае поверхностного эффекта или почти линейную зависимость в случае объемного эффекта. Причем в случае объемного эффекта образец скачкообразно переходил в проводящее состояние, если ВАХ измеряли в режиме генератора напряжения, и ВАХ имела Z-образную форму, если ее измеряли в режиме генератора тока.

ВАХ для образца ПВК + 2% красителя с обычными (не фракционными) электродами приведены на рис. 2. Давление в данном случае не приклады-

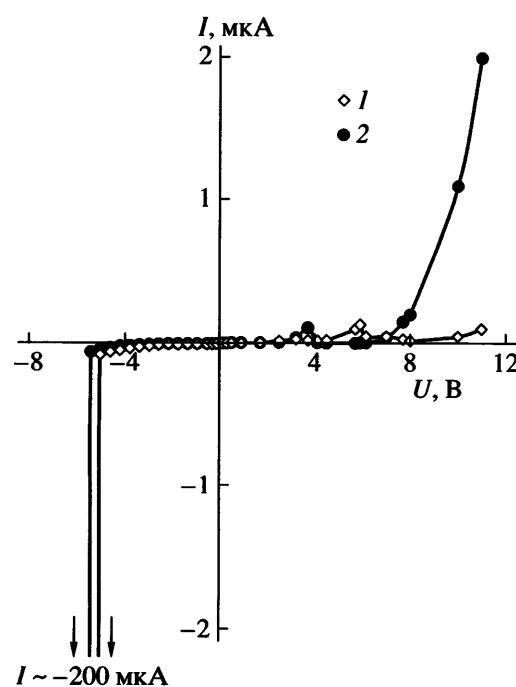
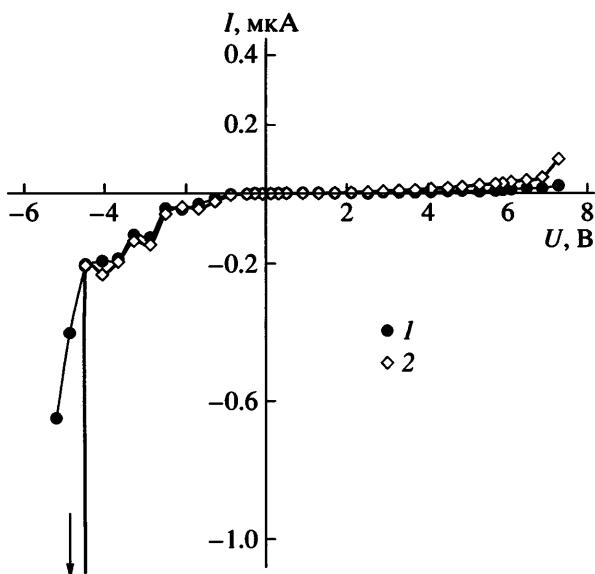


Рис. 3. ВАХ для образца ПВК + 2% красителя с фракционным электродом без приложения давления в отсутствие дополнительного освещения (1) и при облучении светом (2).

далось. Кривая 1 соответствует ВАХ в отсутствие дополнительного освещения, кривая 2 – ВАХ, снятой при освещении образца. Видно, что ток несколько увеличивается при облучении светом. Здесь нет скачкообразного переключения в более высокопроводящее состояние. В интервале напряжений от 0 до ~1 В или от 0 до -1 В, т. е. как при положительной, так и при отрицательной полярности верхнего электрода, зависимость тока от напряжения имеет приблизительно линейный характер. Далее следует квадратичный участок. А начиная с ~4 для положительной полярности верхнего электрода и с ~3 В для отрицательной полярности зависимость тока от напряжения имеет вид степенной функции с показателем степени  $n > 8$ . При повышении напряжения для данных образцов достигнуть скачкообразного перехода в более высокопроводящее состояние без приложения внешнего одноосного давления не удавалось – верхний электрод начинал выгорать. При  $U \sim 6$  В сопротивление образца было порядка  $10^6$  Ом. Начальное сопротивление при  $U < 1$  В составляло  $\sim 10^9$  Ом. После снятия напряжения образец возвращался в исходное состояние. Однако для других образцов это выполнялось не всегда.

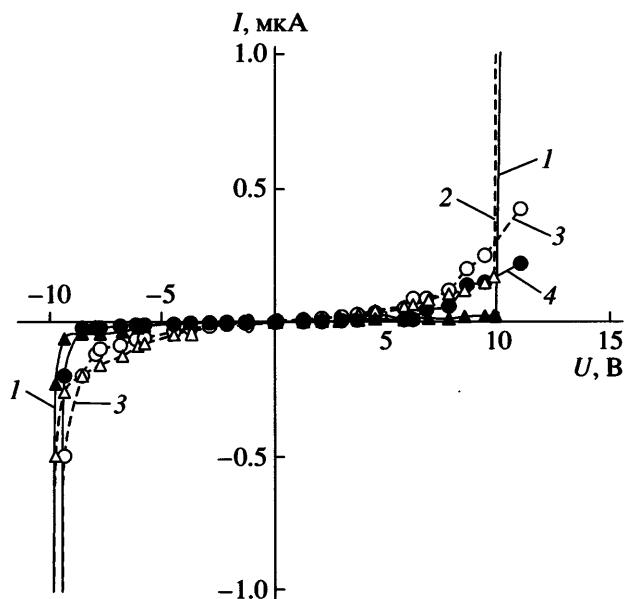


**Рис. 4.** ВАХ для образца ПВК + 10% красителя с фракционным электродом без приложения давления в отсутствие дополнительного освещения (1) и при облучении светом (2).

Часто после снятия напряжения сопротивление образца некоторое время продолжало оставаться почти таким же, как при высоком напряжении.

По-другому вел себя образец с верхним электродом, нанесенным фракционным образом. На рис. 3 представлены ВАХ образца ПВК + 2% красителя в отсутствие дополнительного освещения (кривая 1) и при освещении образца (кривая 2). При положительной полярности на верхнем электроде ВАХ имела квадратичную зависимость, причем на ней как при освещении, так и без освещения наблюдались участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением [9, 10]. При  $U > 7.5$  В световая ВАХ идет намного ниже ВАХ в отсутствие дополнительного освещения. Вероятно, генерируемые светом носители блокируют инъекцию носителей заряда из инжектирующих центров. При отрицательной полярности верхнего электрода при напряжении  $\sim 5$  В происходит скачкообразный переход образца в более высокопроводящее состояние. Проводимость увеличивается на 4–5 порядков величины. Вблизи напряжения перехода ( $\sim 5$  В) свет стимулирует переход полимера в проводящее состояние.

На рис. 4 показаны ВАХ образца ПВК + 10% красителя с верхним электродом, нанесенным



**Рис. 5.** ВАХ для образцов ПВК + 10% красителя через три недели после изготовления: сплошные кривые – в отсутствие освещения (1, 2), штриховые – при облучении светом (3, 4). 1 и 2 – для образцов с нефракционным напылением верхнего электрода, 3 и 4 – для образцов с фракционным напылением верхнего электрода.

фракционным способом. Здесь наблюдаются те же особенности, что и в образце ПВК + 2% красителя. Переключение в проводящее состояние наблюдалось при отрицательной полярности верхнего электрода и при освещении образца. Амплитуда тока возрастила на ~2 порядка, что намного меньше, чем в случае ПВК + 2% красителя. Без освещения или дополнительного давления данный образец не переходил в проводящее состояние. Но ряд образцов ПВК + 10% красителя на этой же подложке переключался в проводящее состояние без освещения. Следует заметить, что при освещении указанные образцы переключались при несколько меньшем напряжении. Анализ поведения вольтамперных кривых в области прикладываемых напряжений  $7 \text{ В} > U > -4 \text{ В}$  показал, что они имеют квадратичный характер. Амплитуда сигнала при освещении возрастает при положительной полярности на верхнем электроде в ~3 раза, а при отрицательной полярности – всего на 30%. Другими словами, при 10%-ном допировании красителем генерированные светом носители заряда частично блокируют центры, инжектирующие электроны из верхнего электрода.

Образцы со слоем ПВК + 30% красителя и верхним Al-электродом, нанесенным обычным напылением, не переключались в проводящее состояние без приложения давления. Образцы с фракционным электродом переключались в проводящее состояние в случае отрицательной полярности на Al-электроде при напряжении 2–4 В.

Следует заметить, что образцы с красителем меняли свои свойства со временем. На рис. 5 представлены ВАХ образцов ПВК + 10% красителя через три недели после их изготовления. Кривая 1 – ВАХ образца с обычным (нефракционным) напылением верхнего алюминиевого электрода в отсутствие дополнительного освещения, штриховая кривая 2 – то же, но при облучении светом. В отличие от свежеприготовленных образцов, как при положительной, так и при отрицательной полярности на обеих кривых наблюдается скачкообразный переход в проводящее состояние. Однако напряжение перехода – порядка 10 В, при котором свежеприготовленные образцы выгорали. Для образцов с фракционным способом напыления электрода (кривые 3 и 4) переход в проводящее состояние происходил только при отрицательной полярности на верхнем алюминиевом электроде. При облучении светом амплитуда всех сигналов в низкопроводящем состоянии увеличивалась в 2–3 раза. Сравнение вольтамперных кривых на рис. 4 и 5 позволяет предположить, что краситель образует комплекс с алюминием, что ведет к вытравливанию инжекционных центров и, вероятно, уменьшению шероховатости межфазной границы полимер–металл.

Сканирование поверхности дипированного полимера ПВК + 30% красителя на атомно-силовом микроскопе показало отсутствие пор и дефектов поверхности слоя с линейными размерами более 10 нм. При напылении на поверхность этого полимера слоя алюминия с определенной по массе средней толщиной  $\leq 1$  нм образуются вкрапления с линейными размерами 50–100 нм и высотой до 100 нм. Число таких вкраплений – несколько единиц на участке  $5 \times 5$  мкм. При этом между вкраплениями поверхность полимера оставалась такой же гладкой, как и до напыления. Вероятно, такие вкрапления формируют инжекционные центры для носителей заряда после напыления верхнего электрода.

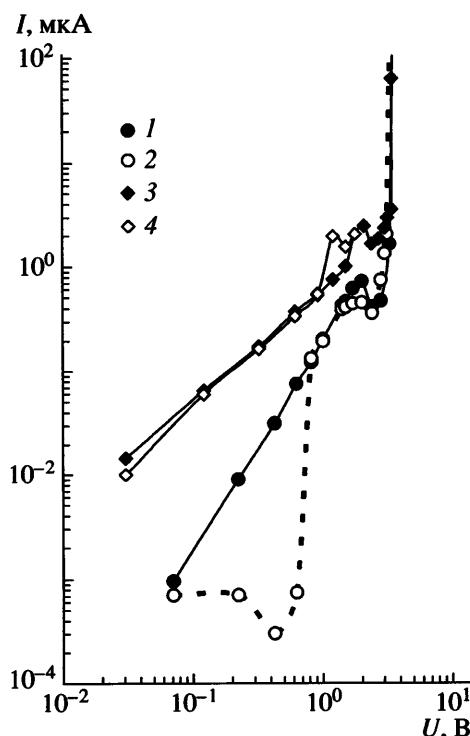


Рис. 6. ВАХ для образцов ПДФ + 30% красителя с обычным (1, 2) и фракционным (3, 4) напылением верхнего электрода без дополнительного освещения (1, 3) и при облучении светом (2, 4).

В отличие от ПВК для переключения образцов ПДФ в проводящее состояние на них нужно подавать напряжение 20–30 В, что часто приводит к выгоранию образцов, если не принимать специальных мер. Поэтому исследование эффекта переключения на слоях ПДФ проводили с использованием одноосного давления ~0.2 МПа. На рис. 6 показана ВАХ для образца FTO–ПДФ + + 30% красителя–Al с обычным напылением верхнего электрода без дополнительного освещения (кривая 1) и она же при освещении образца (кривая 2). Как видно на рис. 6, освещение образца уменьшает амплитуду тока в области низкопроводящего состояния, но несколько ускоряет переход в проводящее состояние, как и в случае дипированного ПВК. На этом же рисунке показаны две характеристики – в отсутствие дополнительного освещения (кривая 3) и при облучении светом (кривая 4) образца с тем же слоем ПДФ, но с фракционным способом нанесения алюминиевого электрода. Обращает на себя внимание факт, что кривая 1 отвечает квадратичной зависимости тока от напряжения, тогда как кривые 3 и 4 – линейной зависимости в области низкопро-

водящего состояния полимера. Причем для электродов обоих типов полимер переходит в проводящее состояние при отрицательном напряжении на верхнем электроде ~3.4 В.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Скачкообразный переход из низкопроводящего в проводящее состояние наблюдался в тонких слоях полидифениленфталида и поливинилкарбазола, допированных цианиновым красителем. Увеличение содержания красителя в слое несколько понижало напряжение, при котором происходил скачкообразный переход в проводящее состояние. Облучение образца светом, имеющим спектр, близкий к солнечному спектру, с плотностью мощности 10 мВт/см<sup>2</sup> стимулирует скачкообразный переход в проводящее состояние. Для таких образцов в ряде случаев облучение вело к уменьшению амплитуды тока в низкопроводящем состоянии, а для образцов, где не наблюдался скачкообразный переход в высокопроводящее состояние, – только к увеличению амплитуды тока.

Авторы выражают благодарность В.И. Золотаревскому за проведение исследования поверхности полимерных слоев на атомно-силовом микроскопе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лачинов А.Н., Воробьев Е.В. // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249.
2. Pagnia H., Sotnik N. // Phys. Status Solidi A. 1988. V. 108. № 1. Р. 11.
3. Schmidt P.E., Mena J.G., Callarotti R.C. // Thin Solid Films. 1978. V. 55. Р. 9.
4. Elyashevich A.M., Kiselev A.A., Liapzev A.V., Miroshnichenko G.P. // Phys. Lett. A. 1991. V. 156. Р. 11.
5. Григоров Л.Н., Дорофеева Т.В., Краев А.В., Рогачев Д.Н., Демичева О.В., Шклярова Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 2011.
6. Колесников В.А., Тедорадзе М.Г., Тамеев А.Р., Ванников А.В. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50 (в печати).
7. Скалдин О.А., Жеребов А.Ю., Лачинов А.Н., Чувыров А.Н., Делев В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 3. С. 141.
8. Kolesnikov V.A., Tameev A.R., Zolotarevsky V.I., Vannikov A.V., Dabos-Seignon S., Jean F., Nunzi J.-M. // Proc. 19 Eur. Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Paris, France, 2004. P. 363.
9. Колесников В.А., Золотаревский В.И., Ванников А.В. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 1. С. 90.
10. Kolesnikov V.A., Zolotarevsky V.I., Vannikov A.V. // Phys. Status Solidi A. 2003. V. 200. № 2. P. 388.

### The Influence of Light on the Conduction Switching Effect in Thin Polymer Films

**V. A. Kolesnikov, M. G. Tedoradze, A. R. Tameev, and A. V. Vannikov**

*Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: Kolesnikov1947@fromru.com*

**Abstract**—The effect of exposure to visible light on pressure- and field-induced switching from the low-conductivity to the high-conductivity state in thin polymer films was experimentally studied. The switching effect was observed in poly(diphenylene phthalide) and polyvinylcarbazole layers doped with a cyanine dye. Doping with the dye reduces the voltage at which the polymer is switched to the conducting state. However, an Al-dye complex is formed with time, which results in an increase in the switching voltage and pressure. It was found that illumination leads to the appearance of additional conductivity in the sample; in the samples prone to switching to the conducting state, light stimulates switching and leads to blocking the injection sites for charge carriers in the low-conductivity state.