

Э.Ж. Алихайдарова<sup>1</sup>, Д.А. Афанасьев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет  
им. Е.А. Букетова, Караганда, 100028, Казахстан,*

<sup>2</sup> *Институт прикладной математики, Караганда, 100028, Казахстан*

*\*E-mail: [alikhaidarova@mail.ru](mailto:alikhaidarova@mail.ru)*

### **Оптические и электрические свойства композитных пленок на основе полимеров поли(9,9-ди-н-октилфлуоренил-2,7-диил) и поли[3-гексилтиофен]**

*Введение.* Одним из перспективных направлений развития современного материаловедения является создание многофункциональных материалов. Данные материалы позволят создавать электронные устройства, выполняющие различные функции.

Органические материалы и, в частности, полупроводниковые полимеры позволяют гибко подходить к синтезу, что может значительно менять их свойства. Одним из способов получения новых многофункциональных материалов может стать использование смесей полупроводниковых полимеров, так в работе [1] исследовались смеси полимера поли(9,9-ди-н-октилфлуоренил-2,7-диил) (PFO) и поли[3-гексилтиофен] (P3HT). Если полимер P3HT является одним из базовых для изучения стандартных полимерных солнечных ячеек (PSC-polymer solar cell), то полимер PFO является одним из основных материалов для получения электролюминесценции в синей области оптического спектра [2]. Он также является важным модельным полимером, используемым для изучения фотоиндуцированных процессов в упорядоченных и неупорядоченных полимерных пленках.

*Эксперимент.* В представленной работе приведены результаты исследования оптических и электрических свойств смесей полупроводниковых полимеров. Были приготовлены смеси полупроводниковых полимеров со следующими концентрациями полимеров P3HT:PFO - 50%:50%, 70%:30%, 90%:10%.

Первоначально, были приготовлены пленки для измерения удельного сопротивления. Для этого полимерная смесь наносилась на поверхность электрода ИТО. Для получения пленок заданной толщины использовался метод spin-coating. Скорость нанесения пленок – 2000 об/мин. Толщина пленки определялась с помощью СЭМ Tescan Mira 3. После нанесения полимерной пленки и ее отжига при температуре 150 °С в инертной атмосфере наносился алюминиевый электрод. Электрод наносился методом термического испарения в вакууме с давлением не выше 10<sup>-5</sup> Торр. При напылении катода подложки охлаждались. Охлаждение производилось с использованием жидкого азота. Толщина напыленного электрода составляла не менее 100 нм. Толщину напыленного материала измеряли с помощью толщиномера SI-TM106 Subminiature Film Thickness Tester.

Измерено удельное сопротивление пленок P3HT–PFO (таблица 1). Толщина пленок поддерживалась одинаковой и была измерена при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA3 TESCAN. Площадь контакта ячеек составила 0,12 см<sup>2</sup>. Как видно из данных, приведенных в таблице 1, максимальное удельное сопротивление получено для пленки с концентрациями полимеров P3HT:PFO 70%:30%. Остальные образцы обладают меньшей величиной удельного сопротивления. Также для полученных образцов измерялись фотовольтаические характеристики. Только для образцов с концентрациями полимеров 70%–30% и 50%–50% зарегистрировано небольшое по величине фотоЭДС ( $V_{oc}$ ).

*Результаты и обсуждение.* Измерены спектры поглощения и флуоресценции полученных образцов. Результаты измерения приведены на рисунке 1. Спектры поглощения были использованы для определения величины  $E_g$  полимеров. Данные по значению  $E_g$  приведены в таблице 1. Из этих данных видно, что значение  $E_g$  для полимера P3HT в смешанных пленках выше по сравнению с беспримесной пленкой P3HT. Такой же результат наблюдается для полимера PFO.

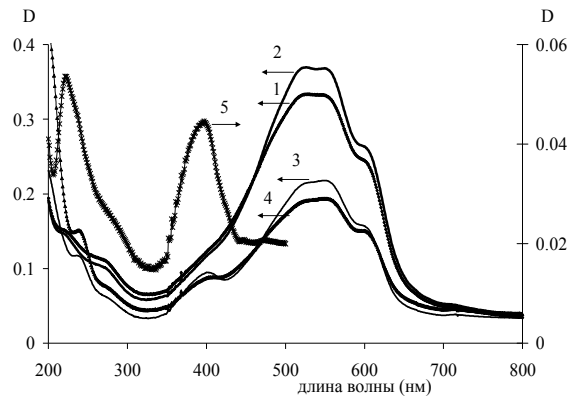


Рисунок 1 – Спектры поглощения пленок РЗНТ–PFO: 1 – РЗНТ; 2 – РЗНТ–PFO (90%–10%); 3 – РЗНТ–PFO (70%–30%); 4 – РЗНТ–PFO (50%–50%); 5 – PFO

Таблица 1 – Оптические и электрические характеристики пленок РЗНТ–PFO.

Образец, концентрация полимеров	$\rho$ , Ом·см	$E_g$ РЗНТ (эВ)	$E_g$ PFO (эВ)	$I_{max}/D$ РЗНТ (отн. ед.)	$I_{max}/D$ PFO (отн. ед.)
РЗНТ	$9,64 \cdot 10^4$	1,93	-	197	-
РЗНТ–PFO (90%–10%)	$4,7 \cdot 10^5$	1,93	-	58	7600
РЗНТ–PFO (70%–30%)	$1,2 \cdot 10^6$	1,95	-	1162	1025
РЗНТ–PFO (50%–50%)	$5,8 \cdot 10^5$	1,965	2,82	89	950
PFO	$2,0 \cdot 10^5$	-	2,87	-	14825

Изменение  $E_g$  должно приводит к изменению концентрации свободных носителей заряда в соответствии с формулой (1):

$$n_i^2 \sim \exp(-E_g / kT) \tag{1}$$

Оценка влияния ширины запрещенной зоны на концентрацию носителей заряда показала, что изменение ширины запрещенной зоны от 1,93 до 1,965 эВ может приводить к изменению концентрации свободных носителей заряда в 2 раза. Удельное сопротивление образцов изменяется в 10 раз. При этом изменение величины удельного сопротивления и изменение величины  $E_g$  происходит для некоторых образцов противоположным образом. Таким образом, в соответствии со следующей формулой (2) следует ожидать уменьшения величины подвижности носителей заряда в исследуемых пленках [3]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q(n_n \mu_n + n_p \mu_p) \tag{2}$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление,  $\mu_n$  – подвижность электронов,  $\mu_p$  – подвижность дырок,  $n_{n,p}$  – их концентрация,  $q$  – элементарный электрический заряд.

Одним из наиболее возможных причин роста удельного сопротивления смешанных пленок и изменения подвижности носителей заряда может быть изменение степени упорядоченности полимерных пленок. Качественно оценить степень упорядоченности пленок можно по анализу спектров поглощения и флуоресценции [4]. Как видно из спектра поглощения РЗНТ (рисунок 1, кривые 1-4), полимер имеет высокую степень упорядоченности. Об этом говорит присутствие плеча на 600 нм и общий вид спектра поглощения. Спектры флуоресценции (рисунок 2, кривые 1-4) указывают на возникновение

свечения полимера с упорядоченной фазы. Об этом говорит наличие двух максимумов на 660 и 725 нм.

При этом степень упорядоченности пленок может отличаться и об этом говорит соотношение интенсивности флуоресценции РЗНТ в максимуме ( $I_{max}$ ) к оптической плотности ( $D$ ) полимера которое приведено в таблице 1. Из этих данных видно, что отношение  $I_{max}/D$  для смеси полимеров меньше по величине по сравнению с  $I_{max}/D$  для чистого полимера. Исключение составляет пленка с концентрацией РЗНТ–PFO (70%–30%) для которой наблюдается рост значения  $I_{max}/D$  по сравнению с чистой пленкой РЗНТ.

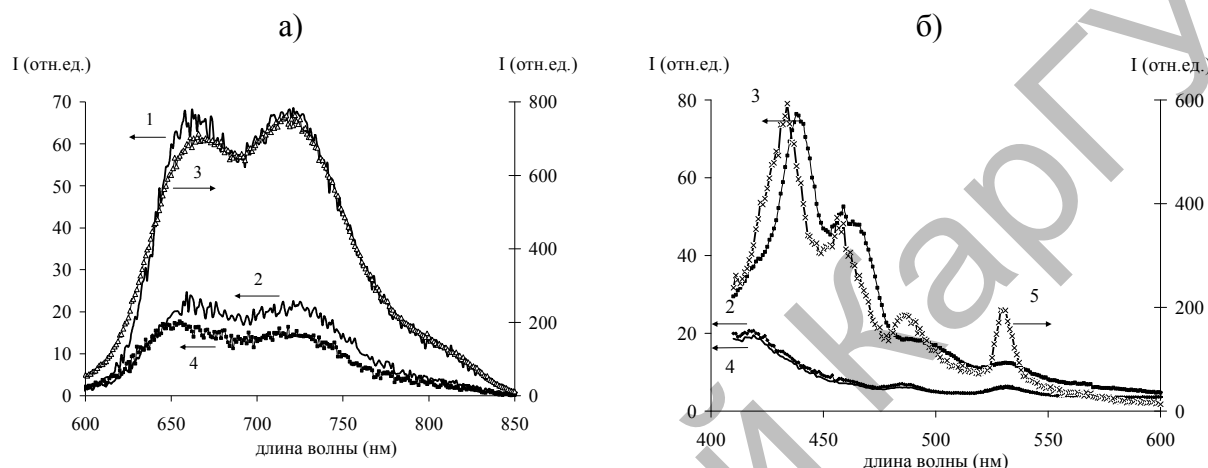


Рисунок 2– Спектры флуоресценции полимерных пленок при фотовозбуждении на 550 нм (а) и 375 нм (б) соответственно: 1 – РЗНТ; 2 – РЗНТ–PFO (90%–10%); 3 – РЗНТ–PFO (70%–30%); 4 – РЗНТ–PFO (50%–50%); 5 – PFO

Для полимера PFO также наблюдается резкое уменьшение величины  $I_{max}/D$ , которое связано с фостеровским переносом энергии с PFO на РЗНТ [5]. Однако, для пленки РЗНТ–PFO (70%–30%) также наблюдается некоторый рост соотношения  $I_{max}/D$ . Одним из наиболее вероятных причин наблюдаемых результатов может быть рост неупорядоченности полимеров в пленке РЗНТ–PFO (70%–30%), это будет приводить к росту интенсивности флуоресценции с одной стороны [4] и к уменьшению подвижности носителей заряда с другой стороны [6]. Как известно [6], подвижность в упорядоченной фазе полимера РЗНТ в  $10^2$  раз выше по сравнению с аморфной фазой полимера.

**Выводы.** Таким образом, были изучены оптические и электрические свойства пленок на основе смесей полимеров РЗНТ и PFO. Проведенные исследования показали что электрическая проводимость композитных пленок зависят от массового соотношения использованных полимеров. Полученные результаты показывают, что в смешанных пленках полимеры находятся в более неупорядоченной фазе, чем в чистых, беспримесных пленках РЗНТ или PFO. Это приводит к значительному изменению в электрических свойствах композитных пленок РЗНТ-PFO.

#### Литературы:

1. P.L. Santos, L.A Cury., F.B.Dias, A.P Monkman, J. of Lum. — V. 172. – P.118–123, (2016)
2. F.-C.Chen, G. He, Y. Yang, Appl. Phys. Lett. — V. 82. – P.1006–1008, (2003)
3. К.В. Шалимова, Физика полупроводников. М.: Энергия, С. 416, (1976)
4. A. Perevedentsev, N. Chander, J.-S. Kim, D.D.C. Bradley, J. of Pol. Sc., Part B: Pol. Phys. – V. 54. – P. 1995–2006, (2016)
5. M. Ghanipourand, D. Dorranean, J. of Nanomat. — V.2013. – P.1-10, (2013)
6. D. Alberga, A. Perrier, I. Ciofini, G.F. Mangiatordi, G. Lattanzi, C. Adamo, Phys. Chem. Chem. Phys. — V. 17(28). – P. 18742-50, (2015)