

*Заболотний М.А.<sup>1</sup>, Асламова Л.І.<sup>1</sup>, Гринько Д.О.<sup>2</sup>, Колесніченко А.А.<sup>2</sup>,  
Мартинчук В.Є.<sup>2</sup>, Сезоненко А.Ю.<sup>2</sup>, Писаревський Б.Ю.<sup>2</sup>, Ромашикіна М.Ю.<sup>2</sup>,  
Барабаш М.Ю.<sup>2, 3, 4</sup>*

*(<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка;  
<sup>2</sup>ТЦ НАН України; <sup>3</sup>КПІ ім. Ігоря Сікорського; <sup>4</sup>ІГ НАН України, Київ)  
**ФОТОЧУТЛИВІ ПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ  
УПОРЯДКОВАНИХ НАНООБ'ЄКТІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ТЕМПЛАТІВ***



**АНОТАЦІЯ.** Метою роботи є дослідження властивостей аморфних молекулярних напівпровідників, які використовуються для створення упорядкованих нанооб'єктів за допомогою темплатів. Світлочутливі АМН, на основі карбазолвмісних полімерів, мають високу чутливість та роздільну здатність, що робить їх перспективними для мікроелектроніки. У роботі аналізуються механізми термалізації носіїв заряду, квантовий вихід фотогенерації, а також електрофізичні властивості. Використано метод термостимульованої деполяризації для вивчення кінетики електричних процесів. Досліджено залежність квантового виходу фотогенерації від довжини хвилі збуджуючого світла, що дозволило уточнити модель термалізації носіїв заряду.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** аморфні молекулярні напівпровідники, термалізація, фотогенерація, термостимульована деполяризація, карбазолвмісні полімери.

Метою роботи є дослідження властивостей аморфних молекулярних напівпровідників (АМН), які використовують у якості темплатів для створення упорядкованих нанооб'єктів. Світлочутливі АМН є карбазолмісткими середовищами для реєстрації оптичної інформації у реальному часі. Вони мають високу чутливість, просторову роздільну здатність, можуть працювати в автоматичному режимі без оператора. Актуальним є покращення характеристик АМН та режимів їх використання. При оптимізації складу АМН найважливішим є з'ясування механізмів термалізації носіїв, квантового виходу при фотозбудженні АМН, перебіг електрофізичних явищ. Для їх аналізу був використаний метод термостимульованої деполяризації. Він дозволяє вивчити кінетику електричного заряду, створеного при орієнтації постійних диполів або заряду, який захоплюється

глибокими пастками у вигляді структурних дефектів, домішкових центрів, зарядів накопичених на межі різних фаз плівки.

Аморфні молекулярні напівпровідники (АМН) на основі сенсibiliзованих фотопровідних полімерів мають фотопровідні властивості у видимому та близькому до інфрачервоного хвильових діапазонах [1]. Причиною цього є те, що молекули сенсibiliзатора діють не лише як центри поглинання світла, але також як центри (або їх складові) фотогенерації носіїв заряду. Ці властивості АМН дають можливість використовувати їх в розвитку мікроелектронних і інформаційних систем [1-4]. Відомі та широко застосовуються АМН на основі полі-*N*-вінілкарбазола (ПВК), полі-*N*-епоксипропілкарбазола (ПЕПК), поліантрацелінгліциділового ефіру (ПАГЕ), полі-*N*-гліциділкарбазола (ПГК), карбазолвмісного поліорганосилоксану (КСПО).

В якості сенсibiliзаторів використовуються сполуки 2,4,7-тринітро (ТНФ), 2,4,5,7-тетранітро флюоренону (ТЕНФ), кислоти 2,4,7-тринітро-9-дицианометилефлюорен-4-карбоксиліку (КТНФДЦМК), тетраціаноквінодиметану (ТЦНК); андециліка ефіру кислоти 2,7-динітро (АЕКДЦМК), фулерени  $C_{60}$  і  $C_{70}$ . Використання перерахованих АМН дозволяє синтезувати світлочутливі матеріали, область спектральної чутливості яких охоплює практично весь видимий діапазон.

Відомо [1, 2], що для цього типу АМН процес фотогенерації складається з декількох етапів, із яких можна виділити два головних. Перший триває близько  $10^{-11}$ – $10^{-12}$  с. Протягом цього етапу після поглинання кванта світла формується нейтральний екситоноподібний стан, який завдяки автоіонізації переходить в іон, тобто у «гарячу» пару носіїв заряду. Утворена «гаряча» пара втрачає надлишкову енергію завдяки непружній взаємодії із сусідніми атомами і протягом часу термалізації  $t_{\tau}$  розділяється на довжину термалізації  $r_{\tau}$ .

Процес термалізації можна вважати завершеним [3], коли надлишкова енергія нерівноважної пари носіїв заряду зменшується до такого значення  $\Delta W$ , що взаємодія із оточенням стає пружною. Термалізація призводить до переходу рухомого носія заряду від фотогенеруючого центру до молекули карбазолу АМН, що у свою чергу призводить до формування пари електрон-дірка, яка перебуває в тепловій рівновазі із навколишнім середовищем.

Потім розпочинається другий етап. Протягом цього етапу дисоціація пари електрон-дірка відбувається в процесі дифузійно-дрейфового руху носіїв заряду. Цей етап може бути задовільно описано моделлю Онзагера [1,2,4], яка враховує

можливість процесів тунелювання. Однак, модель Онзагера не придатна для опису першого етапу процесу генерації заряду в АМН, оскільки вона не може бути застосована для опису термодинамічно нерівноважних систем. Така багатоступеневість процесу фотогенерації носіїв електричного заряду в АМН створює значні труднощі при його експериментальному дослідженні, оскільки виміряти можливо тільки результат реалізації всіх етапів (наприклад, квантовий вихід фотогенерації або люмінесценції). При теоретичному дослідженні можливо аналізувати кожний етап окремо.

Мета даної роботи – дослідження залежності довжини термалізації у карбазолмістких АМН від довжини хвилі збуджуючого світла і розробка та удосконалення адекватної моделі процесу термалізації носіїв заряду при створенні упорядкованих нанооб'єктів за допомогою темплатів.

Вільні носії електричного заряду в АМН утворюються після проходження ланцюга окремих елементарних процесів, кожний з яких впливає на закономірності процесу фотогенерації. Експериментально реєструється результат проходження всіх цих окремих елементарних процесів, кожний з яких визначається своїми параметрами (що обумовлюються характеристиками АМН) і тому по-різному залежать від експериментальних умов.

При вивченні процесу фотогенерації носіїв електричного заряду в АМН особливий інтерес представляє залежність квантового виходу фотогенерації від довжини хвилі збуджуючого світла. Це пояснюється тим, що ця залежність в основному задається термалізацією, а не всією сукупністю процесів, що визначають процес фотогенерації.

Залежність квантового виходу фотогенерації  $\eta$  в антрацені і пентацені, а також в карбазолмістких сполуках досліджувалась в роботах [1, 2, 4-6]. В них було показано, що квантовий вихід фотогенерації носіїв заряду зростає при збільшенні частоти поглинаючого світла. Із одержаних експериментальних даних по вивченню фотопроектів в пентацені і при використанні моделі Онзагера для опису механізму дисоціації електронно-діркової пари було зроблено висновок про зростання довжини термалізації носіїв заряду при збільшенні частоти збуджуючого світла. Такий висновок ілюструє рис. 1, на якому представлено експериментальну криву, одержану при використанні даних робіт [1, 5].

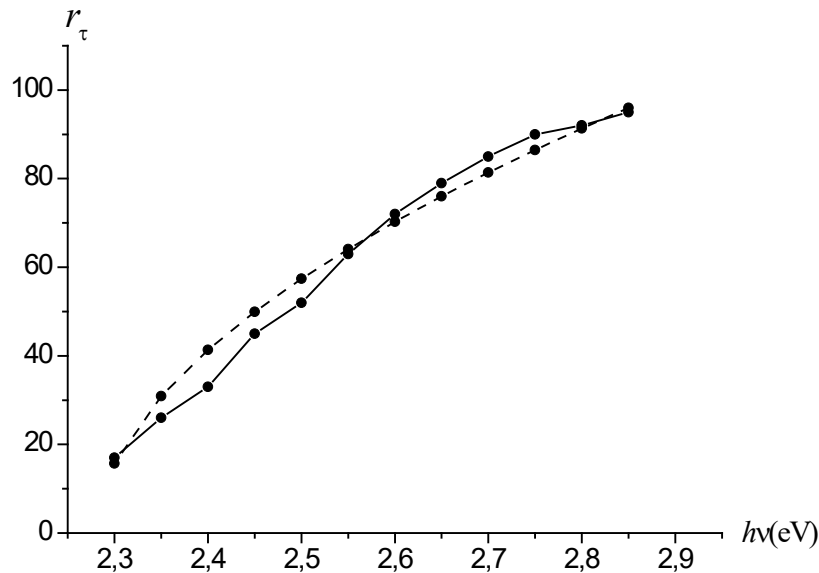


Рис. 1. Експериментальна [1] (суцільна) та теоретична (розривна) криві залежності довжини термалізації в пентацені від енергії кванту збудження

В роботі [1] показано, що в полімерних напівпровідниках в околі границі власного поглинання світла спектральна залежність квантового виходу фотогенерації носіїв заряду може бути описана наближеним співвідношенням:

$$\eta(\hbar\omega) \approx C(\hbar\omega - E_G^{ad})^n, n \approx \frac{2}{5}, \quad (1)$$

де величина  $C$  – деяка функція температури і напруженості електричного поля;  $E_G^{ad}$  – ширина адіабатичної енергетичної щілини.

Відмітимо, що задовільної моделі, яка б обґрунтовувала представлення (1), не існує. Проведені додаткові дослідження залежності квантового виходу фотогенерації носіїв  $\eta(\lambda)$  для більш широкого кола АМН. В цих дослідженнях використовували зразки товщиною 1,4-1,5 мкм, одержані на скляній основі із електропровідним підшаром  $\text{SnO}_2$  за допомогою поливу із толуольного розчину стандартним методом [7]. Методом термостимульованої деполяризації АМН була заряджена позитивними іонами поверхня зразка в коронному розряді [8, 9] (рис. 2).

Поверхневий потенціал вимірювали динамічним зондовим методом. Спектральну чутливість  $S_\lambda$  визначали по 20 %-му спаду потенціалу вільної поверхні АМН під дією випромінювання інтенсивністю 0,1 мВт/см<sup>2</sup>. Виміри проводили після зарядки вільної поверхні АПН до потенціалу 190 В. Схему експериментального

## Нові матеріали і технології в машинобудуванні, № 4, 2024

дослідження кінетики термостимульованої релаксації потенціалу поверхні темплату на основі аморфних молекулярних напівпровідників (АМН) наведено на рис 2, а, б.

На рис. 3 наведено результати експериментального дослідження термічної релаксації потенціалу поверхні АМН, на яку за допомогою позитивного коронного розряду (анод під високим потенціалом,  $\varnothing=30$  мкм) у темряві був нанесений електричний заряд. Коронний розряд супроводжується фіолетовим світінням (короною).

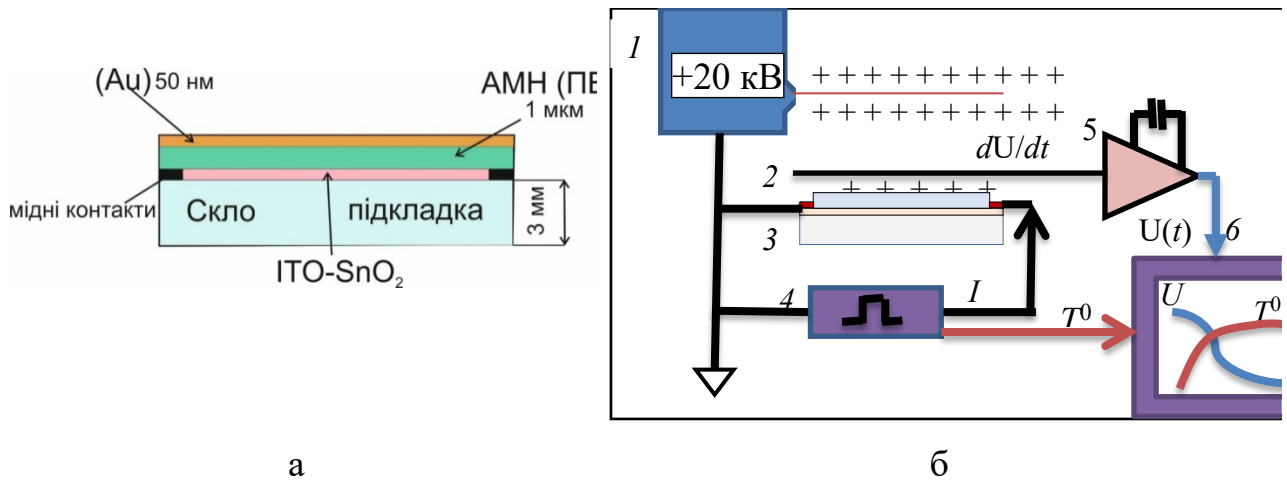


Рис. 2. Структура темплату та пристрій для формування заряду в об'ємі АМН методом термостимульованої деполаризації: а – структура темплату, б: 1 – коронатор ( $U_k = 20$  кВ, час зарядки  $t_z = 3$  с,  $d_{\text{електроду}} = 30$  мкм), 2 – зонд для вимірювання потенціалу вільної поверхні АМН, 3 – структура темплату (знизу-вгору: підкладка зі скла, електропровідний шар (ІТО,  $R = 10$  Ом/квадрат) з мідними контактами, шар АМН), 4 – блок вимірювання температури та нагрівання АМН імпульсом струму ( $t_{\text{імпульса}} \leq 100$  мс, у якості датчика температури АМН використовується опір шару ІТО), 5 – інтегратор на операційному підсилювачі (стала інтегрування  $t = 10$  с), 6 – персональний комп'ютер з приладами ввід-вивід аналого-цифрових сигналів

У такій короні первинні електрони вивільняються на зовнішній границі іонізуючої зони в результаті фотоіонізації газу фотонами, що утворюються усередині корони.

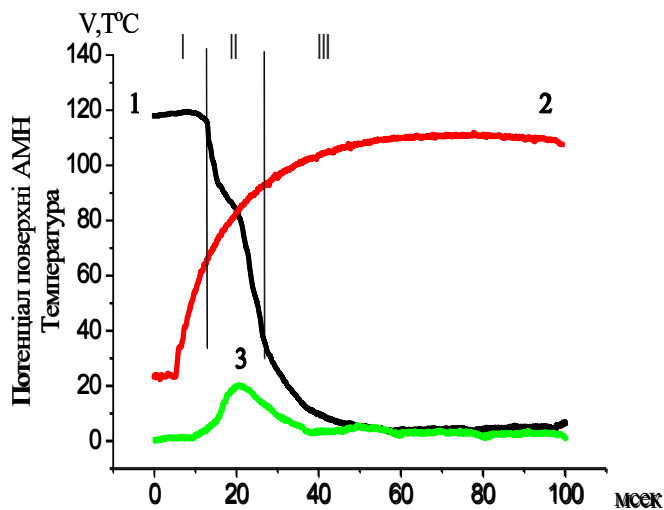


Рис. 3. Кінетика релаксації потенціалу поверхні АМН після зарядки шару АМН у коронному розряді 1 (рис. 2, коронатор): 1 – термічна релаксація потенціалу поверхні АМН, 2 – кінетика температури шару АМН, 3 – термічна релаксація поверхневого потенціалу поляризованого шару АМН

Прискорюючись у полі анода, ці електрони ударно збуджують атоми та іони газу і в актах ударної іонізації породжують електронні лавини. У зовнішній зоні розряду носіями струму є позитивні іони. Утворений ними позитивний просторовий заряд рухається у бік АМН, осідаючи на його поверхні. Напруженість поля поверхневого заряду досягала 120 В/мкм.

На початковому етапі нагріванні АМН (до температури 65 °С) видно невелике збільшення потенціалу поверхні. При температурі 65 °С ( $T_{кр1}$ ) відбувається різкий спад потенціалу поверхні АМН, який закінчується при температурі  $T = 92$  °С ( $T_{кр2}$ ). Шар АМН володіє поглинанням у видимому діапазоні спектра. Тому було проведено дослідження термічної релаксації потенціалу поверхні попередньо поляризованої плівки АМН. Для цього на поверхню плівки АМН в коронному розряді у темряві при температурі 20 °С наносили електричний заряд і нагрівали АМН до температури 65 °С протягом 20 мс (рис. 3, крива 2), плівка охолоджувалася до 20 °С, потім висвітлювали плівку АМН світлом 5 Вт/см<sup>2</sup> з довжиною хвилі 470 нм протягом 20 с. Під дією світла відбувалася релаксація стороннього заряду АМН. Потім плівку АМН нагрівали до температури  $T = 109$  °С протягом 100 мс (рис. 3, крива 3).

Збільшення значення потенціалу поверхні АМН при її нагріванні (рис. 3, крива 3) свідчить про релаксацію негативного заряду, який утворився в об'ємі АМН у результаті дипольної поляризації АМН у процесі первинного нагрівання. Пік релаксації потенціалу негативного заряду в об'ємі АМН відповідає температурі

82 °С. Наближена оцінка енергії активації центрів захоплення об'ємного заряду за формулою  $W = AkT$  дає величину  $W \sim 0,03$  еВ ( $A = 1$ ).

Таким чином, термічна релаксація електричного потенціалу поверхні плівки АМН, на основі карбозолвмісних полімерів свідчить, що у діапазоні температур 65 °С відбувається зміна структури плівки протягом  $\sim 15$  мс, у діапазоні температур 65 °С ( $T_{кр1}$ ) < T < 92 °С ( $T_{кр2}$ ) протягом  $\sim 10$  мс відбувається утворення негативного заряду на пастках в об'ємі АМН.

Пік релаксації потенціалу негативного заряду в об'ємі АМН відповідає температурі 82 °С. Створений темплат можна багаторазово використовувати при температурах нижче 65 °С, без ароматичних розчинників протягом декілька років, за умови зберігання у герметичному контейнері.

Електрофотографічним методом сформовано локалізований заряд у плівці нанокompозиту [8, 9] при експозиції зразка голограмою за трипроменевою схемою. Реєстрація голограм на плівці нанокompозиту включає три основні стадії. Зразок із плівкою нанокompозиту розміщували поблизу аноду коронуючого пристрою в повітряній атмосфері. В результаті осадження іонів на поверхні плівки в темряві формували однорідно розподілений позитивний поверхневий заряд. Потенціал поверхні плівки при цьому становив 120 В.

Розподіл інтенсивності у експонуючому світловому полі формує топологію темплату. Формування найпростішого світлового поля у вигляді двовимірної ґратки здійснюють за допомогою двох інтерферуючих лазерних променів. Кут між променями визначає фазовий зсув і, отже, просторову частоту ґратки. Змінюючи кількість лазерних променів, їх взаємне розташування у просторі та додатково модулюючи амплітудними або фазовими транспарантами, можна створити світлове поле певного класу симетрії із наперед заданим розподілом інтенсивності. В наших експериментах для експозиції темплату використовували три лазерних промені, спрямованих на підкладку вздовж бічної поверхні правильного конуса із кутом при вершині 25°.

При експозиції світлом плівки нанокompозиту в електричному полі плоского конденсатора, утвореного електропровідною підкладкою та поверхневим зарядом, відбувається фотогенерація носіїв струму і виникає фотопровідність [8, 9]. Густина



струму фотопровідності виявляється модульованою інтенсивністю світлового поля, яким експонують поверхню плівки. В результаті протікання фотострумів відповідно зменшується потенціал поверхні плівки. Після завершення експозиції на поверхні формується неоднорідний розподіл поверхневого заряду. Густина поверхневого заряду промодульована експонуючим світловим полем. Модульоване у просторі поле поверхневих зарядів здатне деформувати поверхню плівки при її розм'якшенні.

Час формування рельєфу поверхні складав  $< 0,1$  с. Відтворюваність характеристик забезпечувалась автоматизацією процесу реєстрації голограми за допомогою керуючого модуля [8, 9, 10]. При протіканні фотострумів через плівку може відбуватися також захоплення носіїв заряду на глибокі пастки і формування об'ємного локалізованого заряду, промодульованого експонуючим світловим полем. Ймовірність захоплення носія визначається густиною та енергетичними характеристиками глибоких пасток, які в наших експериментах формувалися, очевидно, при осадженні нанокompозиту співконденсацією у вакуумі. Отже в місцях опромінення плівки можливе формування не тільки рельєфу (рельєфного темплату), а й захопленого заряду (електретного темплату). Густина локалізованого електричного заряду виявляється модульованою пропорційно інтенсивності світлового поля у експонуючій голограмі і, отже, має ту саму топологію.

Розроблено керований світлом темплат, який складається із прозорої підкладки ( $d = 3$  мм,  $40 \times 40$  мм), аморфного молекулярного напівпровідника (АМН,  $d = 1$  мкм) та металевої плівки золота ( $d < 100$  нм). Визначені механізми його формування в електрофотографічному процесі. Показано, що рельєфна та польова топології темплату визначаються світловим полем та створенням в об'ємі АМН електричного заряду. При цьому гранична просторова здатність темплату визначається величиною об'ємного заряду АМН і становить приблизно 30 нм.

#### Література:

1. Е.Л. Александрова. Светочувствительные полимерные полупроводники // *Физика и техника полупроводников*, **38**(10). – С.1153-1194 (2004).
2. Курик М.В., Силиньш Э.А., Чапек В. Электронные состояния органических молекулярных кристаллов. Зинатне, Рига. – 329 с. (1988).



3. Yu. Barabash, V. Kharkyanen, M. Kulish, O. Dmitrenko, M. Zabolotny, E. Kobus, and N. Sokolov. Process of Thermalization of Charges Carriers in Organics Molecular Semiconductors // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, **5**(2).– P.641-648 (2007).

4. М.А.Заболотный, А.Г.Загородный, Н.П.Боролина. Влияние тунелирования на образование носителей заряда в полимерных полупроводниках под воздействием электронного поля // *Физика твердого тела*, **33**(8). – С. 2345-2349(1991).

5. Э.А.Силиныш, В.А.Колесников, И.Я.Музиканте, Д.Р.Балоде, А.К.Гайлис. О механизмах фотогенерации носителей заряда в органических молекулярных кристаллах // *Известия Академии Наук Латвийской ССР серия физических и технических наук*, (5). – С. 14-28 (1981).

6. E.L. Alexandrova. Spectral dependence quantum yield in complexes with carry a charge PVK–TNDZM // *Proc.conf. Silverlos and unusual photographic processes*, **1**(1). – С. 95-96 (1984).

7. Давиденко Н.А., Заболотный М.А., Ищенко А.А. Влияние электрического поля на фотопроводимость и спектры электронного поглощения центров фотогенерации аморфных молекулярных полупроводников // *Химия высоких энергий*, **38**(1). – С. 23 (2004).

8. М.А.Заболотный, Є.М.Бобошко, Д.О.Гринько, А.А.Колесніченко, Д.С.Леонов, Р.В.Литвин, А.Ю.Сезоненко, М.М. Петришин, Н.В. Мініцька, М.Ю.Барабаш. Моделювання електростатичного зображення в плівках фоточутливих аморфних молекулярних напівпровідників Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2023, т. 21, №3. – С. 477-493. <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03>

9. Barabash M.Yu., Grynko D.O., Sperkach S.O., Khovavko O.I., Minitzkyi A.V., Trosnikova I.Yu., Strativnov E.V., Filonenko D.S. Directed self-organization of nanostructures. – V. “Tvoru” publishing house. 2021. – 278 p.

10. М.А. Zabolotnyy, M.Yu. Barabash, Ye.M. Boboshko, D.O. Grynko, A.A. Kolesnichenko, R.V. Lytvyn, A.Yu. Sezonenko, T.V. Loskutova, L.I. Aslamova, N.V. Minitzka. Photoconductive materials for ordered nanoobjects based on templates // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies* 2023, Vol. 21, №1. – P. 57-70.



**ABSTRACT.** The study aims to investigate the properties of amorphous molecular semiconductors (AMS) used for creating ordered nano-objects via templates. Photosensitive AMS, based on carbazole-containing polymers, exhibit high sensitivity and resolution, making

them promising for microelectronics. The research focuses on the mechanisms of charge carrier thermalization, quantum efficiency of photogeneration, and electrophysical properties. The thermally stimulated depolarization method was employed to analyze the kinetics of electrical processes. The study explored the dependence of quantum photogeneration efficiency on the wavelength of excitation light, refining the charge carrier thermalization model.

**KEYWORDS:** amorphous molecular semiconductors, thermalization, photogeneration, thermally stimulated depolarization, carbazole-containing polymers.