

DOI: 10.17725/rensit.2021.13.465

Влияние различных типов растворителей на морфологию, оптические и проводящие свойства плёнок РСВМ

¹Крохина О.А., ¹Подольский Н.Е., ²Тютюник А.С., ²Гурченко В.С.

¹Санкт-Петербургский государственный университет, <https://spbu.ru/>

Санкт-Петербург 199034, Российская Федерация

²Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского, <https://cfuv.ru/>

Симферополь 295007, Российская Федерация

E-mail: olga.a.kro@gmail.com, Npodolsky48@gmail.com, tyutyunikas@mail.ru, gurchenko_v@mail.ru

Поступила 24.07.2021, рецензирована 09.08.2021, принята 16.08.2021

Представлена действительным членом РАЕН С.П. Губиным

Аннотация: В статье рассмотрено влияние различных типов растворителей на спектральные характеристики и проводящие свойства плёнок [6,6]-метиловый эфир фенил-С₆₁-масляной кислоты, осаждённых из растворов. Наглядно показано, что влияние природы растворителя влияет на морфологию поверхности плёнки. Анализ спектров оптического диапазона показал наличие максимума коэффициента поглощения в диапазоне частот 340-490 нм. Расчёт оптической ширины запрещенной зоны явно демонстрирует возможность модернизации атомарной структуры плёнок посредством использования различных типов растворителей. Исследование вольт-амперных характеристик показало наличие фототока у углеродных плёнок, осаждённых при помощи дихлорметана, толуола и хлороформа.

Ключевые слова: РСВМ, тонкие плёнки, оптическая ширина запрещенной зоны, вольт-амперные характеристики, фотоэлектрический эффект

УДК 537.311.3, 539.23, 546.26

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90038. Авторы выражают благодарность компании “МСТ-Нано” за предоставление исходного материала РСВМ.

Для цитирования: Крохина О.А., Подольский Н.Е., Тютюник А.С., Гурченко В.С. Влияние различных типов растворителей на морфологию, оптические и проводящие свойства плёнок РСВМ. РЭНСИТ: Радиозлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2021, 13(4):465-470. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.465.

Influence of different types of solvents on morphology, optical and conductive properties of PCBM films

Olga A. Krokhina, Nikita E. Podolsky

St. Petersburg State University, <https://spbu.ru/>

St. Petersburg 199034, Russian Federation

E-mail: olga.a.kro@gmail.com, Npodolsky48@gmail.com

Andrey S. Tyutyunik, Vladimir S. Gurchenko

Vernadsky Crimean Federal University, <https://cfuv.ru/>

Simferopol 295007, Russian Federation

E-mail: tyutyunikas@mail.ru, gurchenko_v@mail.ru

Received July 24, 2021, peer-reviewed August 09, 2021, accepted August 16, 2021

Abstract: The article deals with the influence of various types of solvents on the spectral characteristics and conductive properties of films [6,6]-methyl phenyl-C₆₁-butyric acid, precipitated from solutions. It is clearly shown that the effect of the nature of the solvent affects the morphology of the film surface. Analysis of the spectra of the optical range showed the presence of a maximum of the absorption coefficient in the frequency range of 340-490 nm. The calculation of the optical band

gap clearly demonstrates the possibility of modernizing the atomic structure of films by using various types of solvents. A study of the current-voltage characteristics showed the presence of a photocurrent in carbon films deposited with dichloromethane, toluene, and chloroform.

Keywords: PCBM, thin films, optical band gap, current-voltage characteristics, photoelectric effect
PACS 61.48.+c, 73.61.-r, 78.20.-e

Acknowledgments: The authors are grateful to the MST-Nano company for providing the PCBM source material. The reported study was funded by RFBR, project number 19-32-90038.

For citation: Olga A. Krokhina, Nikita E. Podolsky, Andrey S. Tyutyunik, Vladimir S. Gurchenko.

Influence of different types of solvents on morphology, optical and conductive properties of PCBM films. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information technologies.*, 2021, 13(4):465-470. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.465.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (466)
 2. СИНТЕЗ И ОСАЖДЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА (466)
 3. ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (468)
 4. ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (468)
 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (469)
- ЛИТЕРАТУРА (469)

1. ВВЕДЕНИЕ

За последнее десятилетие возрос интерес исследователей к органической фотовольтаике [1-3]. Это обусловлено относительной дешевизной изготовления в сумме с легкостью производства конечного продукта, что является неоспоримым преимуществом над более дорогими и сложными в производстве аналогами [4,5]. Например, использование рулонной технологии (roll-to-roll) позволяет производить микросхемы посредством прямого "печатания" электронных схем с высокой скоростью [6]. Благодаря отличным электронно-акцепторным свойствам, фуллерен зарекомендовал себя как перспективный компонент в органической электронике [7]. В частности, фуллерен C_{60} является достаточно хорошим полупроводником *n*-типа, который демонстрирует высокую подвижность электронов $11 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, поэтому широко используется в создании OFET (Organic field-effect transistor) [8]. Использование фуллерена в качестве переносного слоя для электронов позволяет улучшить электрические характеристики органических светодиодов (OLED) [9].

Наряду с фуллереном C_{60} большую популярность получили и его производные, например, [6,6]-метиловый эфир фенил-

C_{61} -масляной кислоты (Phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester, PCBM). В настоящее время PCBM широко используется в фармацевтике и органических фотоэлектрических системах [10-11]. Совсем недавно эффективность преобразования энергии для солнечных батарей с использованием PCBM и полимерных материалов достигла 7-8% [12-15]. Тем не менее, несмотря на обширный перечень работ, посвященных созданию устройств с использованием PCBM, вопрос касательно выбора оптимального растворителя для получения тонкопленочных структур с максимальным фототоком остаётся актуальным.

Учитывая всё вышесказанное, именно эти предпосылки и побудили данное исследование, в котором нами было рассмотрено, как использование различных типов растворителей влияет на электрофизические и электродинамические свойства углеродных тонкопленочных структур, осажденных методом полива из раствора на диэлектрические подложки [16].

2. СИНТЕЗ И ОСАЖДЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез PCBM осуществлялся по модифицированному методу, предложенному F. Wudl [17]. В основе этого метода лежит процесс 1,3-диполярного присоединения метилового эфира δ -фенилмасляной кислоты к фуллереновому ядру. Основным преимуществом итогового продукта является увеличение PCE (power conversion efficiency) до 5.3%.

Формирование плёнок из исходного

порошкового материала РСВМ осуществлялся методом полива из раствора на подложки. В качестве растворителей применялись неароматические: дихлорметан (CH_2Cl_2), хлороформ (CHCl_3), тетрахлорметан (CCl_4) и ароматические: толуол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), бензол (C_6H_6). Концентрация исходного вещества в растворе составила 0.5 mg/ml. После тщательного перемешивания и выдержки (не менее 48 h при комнатной температуре), полученные суспензии наносились на диэлектрические и проводящие подложки, при объёме последней 1 ml. В качестве диэлектрических подложек использовались покровные стекла, геометрические параметры которых составляли 18×18 mm. Для измерения проводящих характеристик, в качестве контактной группы использовался оксид индия-олова (ITO), с удельным сопротивлением 16–18 Ω/sq , а также алюминиевые тонкие пленки, полученные методом вакуумного напыления на ситалл, обладающие высокой однородностью, малой шероховатостью с удельным сопротивлением 20 Ω/sq .

Анализ рельефа поверхности и объёмных неоднородностей осуществлялся посредством просвечивающей и отражающей микроскопии на базе микроинтерферометра ЛОМО Мин-4М с применением дополнительного освещения полупроводниковым лазером и удлиненным оптическим путем на фотокамеру с 1/2FF 10MP матрицей (Рис. 1). Для определения электродинамических

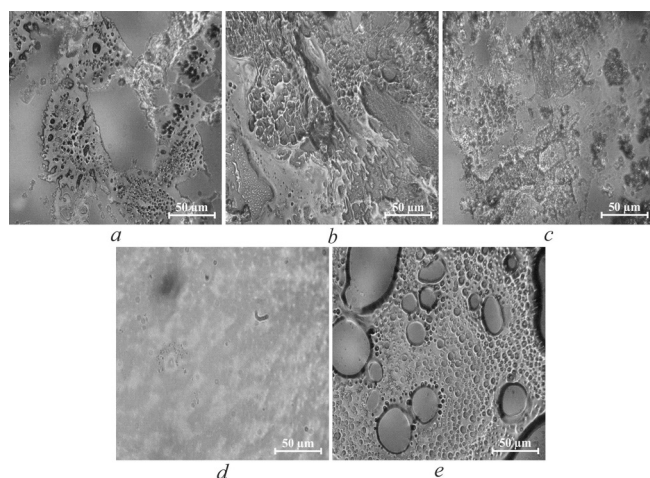


Рис. 1. Морфология поверхности пленок РСВМ в зависимости от типа растворителя: а – дихлорметан; б – хлороформ; с – тетрахлорметан; d – толуол; e – бензол.

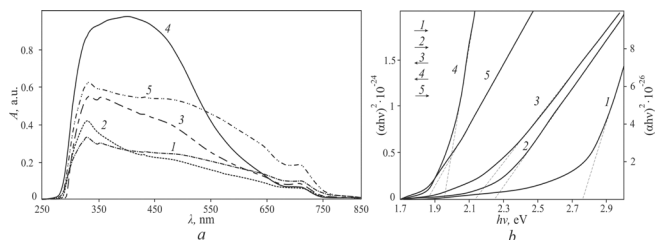


Рис. 2. Спектры поглощения оптического диапазона (а) и оптическая ширина запрещенной зоны (b) пленок в зависимости от растворителя: 1) дихлорметан, 2) хлороформ, 3) тетра-хлорметан, 4) толуол, 5) бензол.

характеристик, исследования взаимодействия электромагнитного излучения оптического диапазона и получения коэффициентов прохождения, поглощения (Рис. 2) и отражения применялся спектрофотометр GBC Cintra-4040. Отличительной особенностью данного прибора является наличие двойного монохроматора в конфигурации Черни-Тернера. В качестве источников излучения применялись вольфрамовая и дейтериевая лампы. Благодаря этому, диапазон падающего излучения составил от 250 до 850 нм. В процессе проведения эксперимента, в качестве нормировочного базиса была использована чистая подложка.

Исследование вольт-амперных характеристик (Рис. 3) осуществлялось при помощи анализатора полупроводников keysight B1500A. Для анализа фотоактивности исследуемых углеродных пленок, в качестве источника освещения использовалась светодиодная LED матрица, плотностью потока порядка 300 W/m² и приходящей мощностью 60 mW. Все измерения проводились не менее десяти раз при комнатной температуре, не превышающей 30°C, с использованием экранирующей камеры

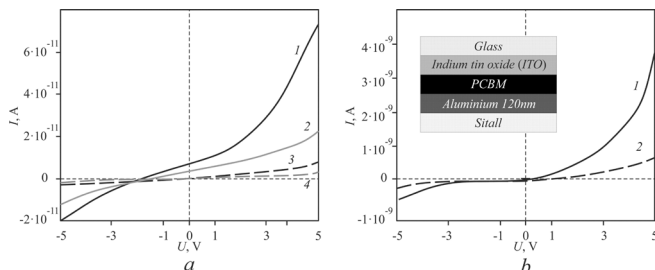


Рис. 3. (а) Вольт-амперные характеристики РСВМ, где: 1 – световая РСВМ в толуоле; 2 – световая РСВМ в дихлорметане; 3 – темновая РСВМ в толуоле; 4 – РСВМ в дихлорметане. (b) Вольт-амперные характеристики РСВМ в хлороформе, где: 1 – световая; 2 – темновая.

и последующим усреднением полученных результатов.

В результате анализа поверхности обнаружено, что применение различных типов растворителей существенно влияет на итоговую морфологию поверхности плёнок РСВМ. Так, например, плёнки, осаждённые при помощи дихлорметана (CH_2Cl_2) характеризуются «островковообразной» структурой (Рис. 1а). При этом, её толщина варьируется в диапазоне от 8 до 25 μm . Более однородная поверхность наблюдается у плёнок, осаждённых при помощи хлороформа (CHCl_3). Стоит отметить образование «ячеек» диаметром 10-15 μm на поверхности плёнки. Толщина самой плёнки составляет 4-5 μm (Рис. 1б). Плёнки РСВМ, синтезированные при помощи тетрахлорметана (CCl_4), также показали наличие «островковообразной» структуры, толщиной 5-10 μm (Рис. 1с). Наибольшую однородность плёнки РСВМ удалось достигнуть при использовании толуола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) в качестве растворителя (Рис. 1д). Толщина таких плёнок составляет порядка 500-600 nm. Использование бензола (C_6H_6) позволило получить относительно однородную плёнку толщиной порядка 5-6 μm (Рис. 1е).

Таким образом, наглядно показано влияние природы растворителя на итоговую однородность и морфологию углеродной плёнки.

3. ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В связи с разнообразием морфологии поверхности плёнок и характерной особенностью каждого типа образцов, необходимым является оценка оптических свойств, в частности, спектров поглощения (Рис. 2а). Анализ оптических характеристик показал, что наибольшим коэффициентом поглощения обладают плёнки РСВМ, полученные с использованием толуола. Максимум поглощения ~ 0.9 а.е. приходится на диапазон длин волн 340-490 nm и сопровождается дальнейшим спадом до ближнего инфракрасного спектрального диапазона. Следующим по величине поглощающих свойств выступает плёнка в бензоле, с максимумом коэффициента поглощения ~ 0.6 а.е. Использование

тетрахлорметана позволило получить максимум поглощения ~ 0.5 а.е. Оставшиеся два типа образцов незначительно отличаются друг от друга, с коэффициентом поглощения в пике: для хлороформа ~ 0.4 а.е., для дихлорметана ~ 0.3 а.е.

Учитывая схожесть частотных зависимостей оптического диапазона и незначительное отличие структур полученных плёнок, следует предположить наличие оптической щели в экспериментальных образцах. Допустив, что основными переходами между зоной валентной и зоной проводимости являются косвенные разрешенные переходы, в зависимости коэффициента поглощения от энергии падающего фотона, согласно формуле Тауца, примем степенной показатель m равный двум [18,19]:

$$\alpha \sim \frac{1}{h\nu} (h\nu - E_g)^m,$$

где α – коэффициент поглощения; $h\nu$ – энергия оптического кванта; E_g – ширина запрещенной зоны материала. В таком случае, оптическая ширина запрещенной зоны: РСВМ в дихлорметане – 2.75 eV; РСВМ в хлороформе – 2.26 eV; РСВМ в тетрахлорметане – 2.14 eV; РСВМ в толуоле – 1.95 eV; РСВМ в бензоле – 1.84 eV (Рис. 2б). Полученные результаты наглядно демонстрируют возможность модернизации атомарной структуры углеродных плёнок посредством использования различных типов растворителей.

4. ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Для исследования электрических параметров, углеродные плёнки РСВМ были сформированы в виде «сэндвич» структуры: Al-РСВМ-ITO. Геометрические параметры обоих слоев (Al и ITO) составляли 10×10 mm (вставка Рис. 3б). Использование в качестве контактной группы тонкопленочного алюминия и оксида индия олова обусловлено тем, что работа выхода электрона у ITO сравнима с полимерами, что обеспечивает омический контакт с органическим слоем, тогда как Al образует выпрямляющий барьер из-за более низкой работы выхода [20].

Первичное исследование кинетики заряда

осуществлялось посредством анализа вольт-амперных характеристик (ВАХ) в диапазоне от -5 до 5 V. Для РСВМ, осажденного при помощи толуола, вольт-амперная характеристика нелинейна и несимметрична при прямых токах 8 pA и обратных 2.6 pA (Рис. 3а). Используя дихлорметан, токи, протекающие в плёнке, составили 1.3 pA для прямой ветви и 0.7 pA для обратной ветви (Рис. 3а). Для образцов: CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_6 предельные значения токов в прямой ветви составили 3.5 nA, 5 pA, 4.8 pA соответственно, обратные токи составили 0.4 nA, 9 pA, 7 pA.

Стоит отметить наличие светочувствительности у трёх из пяти типов образцов, при облучении последнего электромагнитной волной оптического диапазона (Рис. 3а,б). Наибольшее увеличение кинетики заряда при облучении зафиксировано у плёнок, осаждённых при помощи толуола (увеличение в 8.8 раз) и дихлорметана (увеличение в 8.5 раз). Наименьшее увеличение зафиксировано у РСВМ в хлороформе (увеличение в 5.8 раз). Сопоставление ВАХ с морфологией поверхности позволяет сделать вывод об образовании гальванической связи между отдельными центрами роста агломератов, составляющих основу углеродных плёнок.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе рассмотрены электрофизические свойства углеродных плёнок на основе РСВМ, осаждённых при помощи 5 типов растворителей. Основной особенностью является наличие светочувствительности у трёх из пяти типов образцов. У образцов, осаждённых с использованием толуола, увеличение кинетики составило ~ 8.8 раз, у дихлорметана ~ 8.5 раз, у хлороформа – в 5.8 раз. Также стоит отметить, что подвижность носителей заряда определяется не по всей поверхности «плёночной» структуры, а формируется отдельными участками и агломерациями, представляющими собой последовательные связные цепочки.

Анализ морфологии поверхности наглядно показал, что при использовании толуола, в результате образуется наиболее однородная поверхность плёнки. Анализ оптических характеристик показал, что максимум спектра

поглощения для всех типов углеродных плёнок наблюдается в диапазоне длин волн 340-490 nm. Наибольшим поглощением (~ 0.9 а.у.) обладает плёнка РСВМ, осаждённая при помощи толуола. Наименьший коэффициент поглощения зафиксирован у плёнки в дихлорметане (~ 0.3 а.у.). Результаты расчётов оптической ширины запрещённой зоны наглядно демонстрируют возможность модернизации атомарной структуры углеродных плёнок посредством использования различных типов растворителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kim JY, Lee K, Coates NE, Moses D, Nguyen TQ, Dante M, Heeger AJ. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. *Science*, 2007, 13(317):5835.
2. Nguyen LH, Hoppe H, Erb T, Günes S, Gobsch G, Sariciftci NS. Effects of Annealing on the Nanomorphology and Performance of Poly(alkylthiophene):Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced functional materials*, 2007, 17(7):1071-1078.
3. Ruderer MA, Prams SM, Rawolle M, Zhong Q, Perlich J, Roth SV, Müller-Buschbaum P. Influence of annealing and blending of photoactive polymers on their crystalline structure. *J Phys Chem B.*, 2010, 114(47):1545.
4. Ruderer MA, Guo S, Meier R, Chiang H-Y, Körstgens V, Wiedersich J, Perlich J, Roth SV, Müller-Buschbaum P. Solvent-Induced Morphology in Polymer-Based Systems for Organic Photovoltaics. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(17): 3382-3391.
5. Гусев АН, Мазинов АС, Тютюник АС, Гурченко ВС. Спектральные и проводящие свойства пленочных гетероструктур на основе фуллеренсодержащего материала и 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина. *РЭНСИП: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2019, 11(3):331-336.
6. Гусев АН, Мазинов АС, Шевченко АИ, Тютюник АС, Гурченко ВС, Брага ЕВ. Вольт-амперные характеристики и фотоэлектрический эффект гетероструктур фуллерен C_{60} -4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина. *Письма в ЖТФ*, 2019, 45(19):40-43.

7. Brabec CJ, Sariciftci NS, Hummelen JC. Plastic Solar Cells. *Advanced functional materials*, 2001, 11(1):15-26.
8. Мазинов АС, Тютюник АС, Гурченко ВС. Измерение спектральных характеристик и проводимости плёнок фуллерена в зависимости от типа растворителя. *Прикладная физика*, 2020, 2:64-70.
9. Мазинов АС, Тютюник АС, Гурченко ВС, Ильина ВЮ. Влияние масс активных слоев гетероструктур фуллерен C₆₀-4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина на их выпрямляющие характеристики. *РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2020, 12(3):361-368.
10. Mchedlov-Petrosyan NO. Fullerenes in Molecular Liquids. Solutions in “Good” Solvents: Another View. *Journal of Molecular Liquids*, 2011, 161(1):1-12.
11. Mchedlov-Petrosyan NO. Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry. *Chem. Rev.*, 2013, 113:5149-5193.
12. Min J, Zhang Z, Zhang S, Zhang M. Synthesis and Photovoltaic Properties of D–A Copolymers Based on Dithienosilole and Benzotriazole. *Macromolecules*, 2011, 44(19):7632-7638.
13. Su M-S, Kuo C-Y, Yuan M-C, Jeng US, Su C-J, Wei K-H. Improving Device Efficiency of Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells Through Enhanced Crystallinity and Reduced Grain Boundaries Induced by Solvent Additives. *Advanced Materials*, 2011, 23:3315.
14. Price SC, Stuart AC, Yang L, Zhou H, You W. Fluorine substituted conjugated polymer of medium band gap yields 7% efficiency in polymer-fullerene solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133:4625.
15. Piliago C, Holcombe TW, Douglas JD, Woo CH, Beaujuge, PM, Fréchet JM. Synthetic control of structural order in N-alkylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-based polymers for efficient solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132:7595.
16. Гусев АН, Мазинов АС, Шевченко АИ, Тютюник АС, Гурченко ВС, Брага ЕВ. Исследование гетеропереходов на основе системы фуллерена и гидразона. *Прикладная физика*, 2019, 6:48-53.
17. Ito T, Ohno T, Iwai T, Matsumoto F, Hida K, Moriwaki K, Mizuno T. Facile Synthesis of [6,6]-Phenyl-C_{61/71}-Butyric Acid Methyl Esters via Sulfur Ylides for Bulk-Heterojunction Solar Cell. *Synlett*, 2013, 24(15):1988–1992.
18. Tan ST, Chen BJ, Sun XW, Fan WJ, Kwok HS, Zhang XH, Chua SJ. Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98:013505.
19. Гусев АН, Мазинов АС, Тютюник АС, Фитаев ИШ, Гурченко ВС, Брага ЕВ. Влияние допирования атомами N, Br и F на электродинамические характеристики и физические свойства изатин-β-анила. *Журнал технической физики*, 2021, 9(1):89-98.
20. Pandey RK, Singh AK, Prakash R. Enhancement in performance of polycarbazole-graphene nanocomposite Schottky diode. *AIP Advances*, 2013, 3(12):122120.

Крохина Ольга Александровна

к.х.н.

СПб гос. ун-т, Институт химии
Санкт-Петербург 199034, Россия
olga.a.kro@gmail.com

Подольский Никита Евгеньевич

аспирант

СПб гос. ун-т, Институт химии
Санкт-Петербург 199034, Россия
Npodolsky48@gmail.com

Тютюник Андрей Сергеевич

младший научный сотрудник

Крымский федеральный ун-т им. В.И. Вернадского, НИЦ функциональных материалов и нанотехнологий

Симферополь 295007, Россия

tyutyunikas@mail.ru

Гурченко Владимир Сергеевич

аспирант

Крымский Федеральный университет им. В.И. Вернадского, Физико-технический институт,

Симферополь 295007, Россия

gurchenko_v@mail.ru.