

УДК 535.394+539.233+541.183

## ОРГАНІЧНА ФОТОЧУТЛИВА КОМПОЗИТНА СТРУКТУРА НА ОСНОВІ ПЕНТАЦЕНУ ТА ПОЛІАНІЛІНУ

*В. В. Черпак<sup>1</sup>, П. Й. Стахіра<sup>1</sup>, З. Ю. Готра<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська Політехніка”, 79013, м. Львів,  
вул. С. Бандери, 12, тел. 38-032 25821626 Україна  
e-mail: stakhira@polynet.lviv.ua

<sup>2</sup>Жешувська політехніка, вул. В. Пола, 35-959, м. Жешів, Польща

## ОРГАНІЧНА ФОТОЧУТЛИВА КОМПОЗИТНА СТРУКТУРА НА ОСНОВІ ПЕНТАЦЕНУ ТА ПОЛІАНІЛІНУ

*В. В. Черпак, П. Й. Стахіра, З. Ю. Готра*

**Анотація.** Сформована органічна фоточутлива композитна структура ПАН:пентацен з широким спектром фоточутливості (1,7-2,7 еВ) методом одночасного вакуумного напилення пентацену та поліаніліну на гнучку підкладку (PET) з шаром ІТО. Випрямляючий контакт забезпечувався напиленням алюмінієвої плівки на поверхню композиту. Досліджено об'ємні та бар'єрні властивості композитної структури за допомогою вольт-амперних та імпедансних вимірювань.

**Ключові слова:** фоточутлива композитна структура, пентацен, поліанілін

## ORGANIC PHOTSENSING COMPOSITE STRUCTURE ON THE BASE OF PENTACENE AND POLYANILINE

*V. V. Cherpak, P. Y. Stakhira, Z. Yu. Hotra*

**Abstract.** Organic photosensing composite polyaniline:pentacene structure with a wide spectrum of photosensitivity (1.7-2.7 eV) by means of vacuum co-deposition of polyaniline and pentacene on flexible substrate (PET) with ITO layer was fabricated. As rectifying contact the deposited aluminum film on composite structure was used. The bulk and barrier properties of composite structure were evaluated by means of current-voltage measurements.

**Keywords:** photosensing composite structure, pentacene, polyaniline

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ КОМПОЗИТНАЯ СТРУКТУРА НА ОСНОВЕ ПЕНТАЦЕНА И ПОЛИАНИЛИНА

*В. В. Черпак, П. И. Стахира, З. Ю. Готра*

**Аннотация.** Сформирована органическая фоточувствительная композитная структура полианилин:пентацен с широким спектром фоточувствительности (1,7-2,7 еВ) методом одновременного вакуумного напыления пентацена и полианилина на гибкую подложку (PET) со слоем ИТО. Випрямляющий контакт обеспечивался напилением алюминиевой пленки на поверхность композита. Исследовано объемные и барьерные свойства структуры с помощью вольт-амперных и импедансных измерений.

**Ключевые слова:** фоточувствительная композитная структура, пентацен, полианилин

## Вступ

Органічні напівпровідники та електропровідні полімери — перспективні матеріали в технології створення фотоперетворювачів [1-3]. Технологія таких пристроїв може базуватися на використанні економічних низькотемпературних технологічних режимів вакуумного наплення функціональних органічних плівок [4, 5] та композитів [6], які характеризуються відтворюваною структурною однорідністю, механічною пластичністю, що уможлиблює створення на їх основі гнучких приладів перетворення сонячної енергії [6-7].

Показано також перспективність використання у фотовольтаїці діодів Шоттки на основі органічних напівпровідникових матеріалів, зокрема поліаніліну [8] та пентацену [9], що працюють у видимій області спектра, та композитних донорно-акцепторних систем на основі органічних напівпровідників р та n -типу провідності [10]. На жаль, такі діодні та композитні структури мають досить вузьку спектральну фото чутливість [9-10].

Низькомолекулярний напівпровідник пентацен р — типу провідності набув широкого використання в органічних фотовольтаїчних пристроях, перш за все, за рахунок великого, як для органічних напівпровідників, значення рухливості носіїв заряду приблизно  $1-3 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  [11, 12]. Поліанілін (ПАН) є одним з найбільш вивчених електропровідних полімерів, що також володіє р — типом провідності, та використовується як інжектор дірок в активний шар органічних фотовольтаїчних комірок та електролюмінісцентних приладів [13-14].

З метою створення органічної фоточутливої структури з широкою спектральною чутливістю у видимій області спектра з врахуванням того, що пентацен є значною мірою прозорим в області фотовольтаїчної чутливості поліаніліну [12, 15], методом одночасного термовакуумного наплення створена композитна структура ПАН і пентацену (ІТО/ПАН:пентацен/Al рис.1). Проведено комплексні дослідження її імпедансних, вольт-амперних та фотовольтаїчних властивостей.

## Експеримент

Схематичне зображення досліджуваної композитної структури ІТО/ПАН: пентацен/Al, наведено на рис.1.

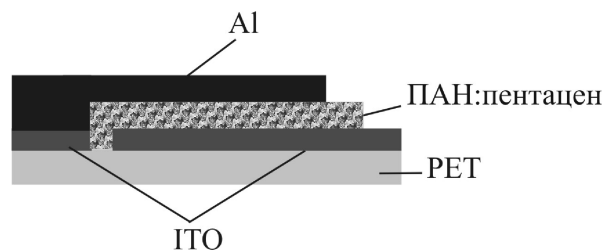


Рис. 1. Схематичне зображення перерізу композитної структури ІТО/ПАН:пентацен/Al

Композитна структура пентацену та ПАН (Sigma Aldrich ltd.) формувалась методом одночасного наплення на гнучкі підкладки (PET) (при температурі  $100^\circ\text{C}$ ) з прозорим провідним покриттям ІТО ( $R_s=100 \text{ Ом}/\square$ , Sigma Aldrich ltd.) методом вакуумного наплення при залишковому тиску, що не перевищував  $10^{-5} \text{ Па}$ . Температура випаровувачів становила  $360^\circ\text{C}$ . Такі технологічні умови забезпечували отримання поліаніліну у малопровідній емеральдиновій формі [15, 16], стійкій до дії атмосферних чинників, при цьому швидкість наплення пентацену складає  $(0.8 \text{ нм}/\text{с})$  [17].

Товщина сформованих композитних плівок знаходилась у межах  $270-290 \text{ нм}$ .

На поверхні композитної структури методом термічного наплення формували тонку плівку алюмінію, товщина якої не перевищувала  $0,2 \text{ мкм}$ . Вибір алюмінію як контакту до композитної структури зумовлений тим, що він утворює випрямляючий контакт як з пентаценом, так і з ПАН [8, 9].

Вольт-амперні (ВАХ) та імпедансні характеристики гетероструктур вимірювали приладом AUTOLAB з використанням програми FRA. ВАХ гетероструктури досліджували зі швидкістю розгортки напруги  $0.025 \text{ В}/\text{с}$ . Пряма гілка ВАХ відповідає прикладенню позитивного потенціалу до ІТО. Сканування починали від нульового значення прикладеної напруги до максимального додатного значення, а потім у зворотному напрямку до максимального від'ємного значення напруги і знову до нуля. Імпедансну спектроскопію проводили в частотному діапазоні від  $10 \text{ Гц}$  до  $1 \text{ МГц}$ . Напруга осциляції становила  $0.05 \text{ В}$  щодо постійної складової. Спектральну залежність фоточутливості знімали, освітлюючи структуру модульованим світлом з боку ІТО в спектральному діапазоні  $1.6-3.4 \text{ еВ}$  (вимірювання проводилось у фотовольтаїчному режимі при кімнатній температурі). Світлові ВАХ досліджували, опромінюючи

зразок ксеноноюю лампою з освітленістю  $75 \text{ мВт/см}^2$ . Струміву фоточутливість вимірювали при силі світла від 5 до  $100 \text{ мВт/см}^2$ .

### Результати

Темнові та світлові ВАХ структури ІТО/ПАН:пентацен/Al зображені на рис.2. Як видно з рис.2, дана структура має випрямляючі властивості з коефіцієнтом випрямлення  $\sim 10$  при напрузі  $\pm 2 \text{ В}$ .

Значення напруги холостого ходу та струму короткого замикання ІТО/ПАН:пентацен/Al при опроміненні ксеноноюю лампою з боку ІТО ( $75 \text{ мВт/см}^2$ ) становлять  $0,56 \text{ В}$  та  $0,4 \text{ мкА/см}^2$ . Вклад у відносно низьке значення фотоструміву композитної структури, очевидно, вносять низькі електрофізичні параметри поліаніліну з малим ступенем спряження [15, 18].

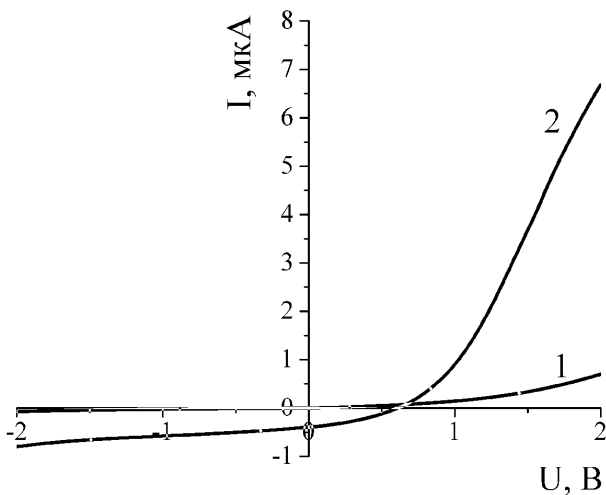


Рис. 2. Темнова (1) та світлова (2) вольт-амперні характеристики композитної структури ІТО/ПАН:пентацен/Al при освітленості  $75 \text{ мВт/см}^2$

Як видно з рис.3, спектр фотovoltaїчної чутливості композитної структури ІТО/ПАН:пентацен/Al характеризується широкою спектральною областю у видимому діапазоні спектра: наявні три піки в околі 1.91, 2.04, 2.2 та смуга 2.3-2.8 з максимумом при 2.6 еВ (рис.3).

Піки при 1.91 та 2.04 еВ пояснюють наявність екситонів Френкеля в плівці пентацену [12]. Пік 2.2 еВ відповідає прямому зона-зона переходу НОМО-LUMO пентацену [12].

Смуга фоточутливості 2.3 — 2.8 еВ, ймовірно, зумовлена, по-перше, переходами з НОМО зони на незаповнені молекулярні орбітальні (УМО) рівні над дном зони LUMO пентацену

[12], по — друге, наявністю внутрішньомолекулярних екситонних переходів між бензольними та хіноїдними кільцями поліаніліну [18], що добре узгоджується з даними спектральних досліджень вакуумно напилених плівок поліаніліну [15], для яких характерна наявність коротких полімерних ланцюгів [19]. Відсутність на спектрі смуги фоточутливості 3.8-4.2 [20], характерної для  $\pi$ - $\pi^*$  переходу у поліаніліні, пояснюється значним поглинанням ІТО в даній області спектра [21, 22].

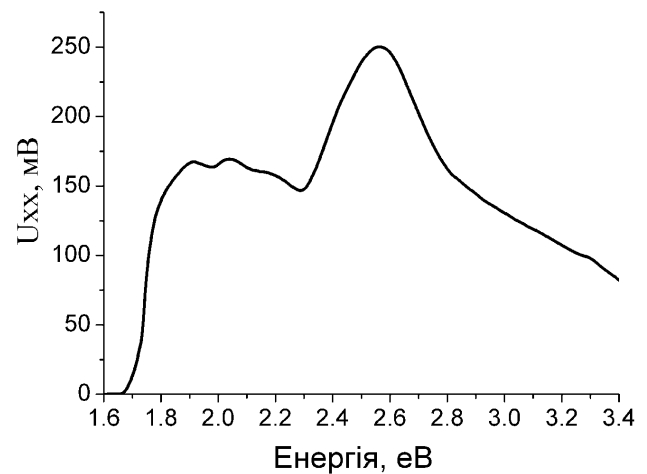


Рис. 3. Спектральна залежність фотovoltaїчної чутливості композитної структури ІТО/ПАН:пентацен/Al

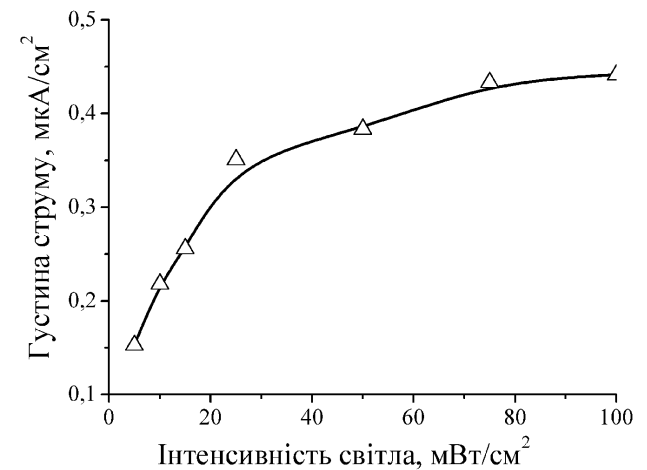


Рис. 4. Залежність густини струму короткого замикання від інтенсивності світлового випромінювання фотovoltaїчної чутливості композитної структури ІТО/ПАН:пентацен/Al

З залежності струму короткого замикання приладу як функції потужності світлового випромінювання можна стверджувати, що для інтенсивності світла до  $25 \text{ мВт/см}^2$  струм ко-

роткого замикання апроксимується лінійною залежністю від інтенсивності світла. Подібну залежність можна пояснити високою концентрацією пасток, що характерно для напівпровідників з низькою провідністю і високою концентрацією глибоких рівнів, освітленість практично не міняє їх наповненості, тобто концентрація заповнених і порожніх центрів залишається постійною [15]. При високій інтенсивності залежність робиться сублінійною. Така нелінійність виникає при високій інтенсивності світлового випромінювання і може бути пояснена домінуванням нелінійної рекомбінації, низькою рухливістю носіїв заряду, зумовленою високою густиною пасток на межі інтефейсного шару.

Додаткову інформацію про релаксаційні процеси, об'ємні та інтерфейсні характеристики структур на основі органічних матеріалів можна отримати, використовуючи електричну імпедансну спектроскопію [23].

На рис.4 зображено залежність між реальною  $Re(Z)$  та уявною  $-Im(Z)$  частинами комплексного імпедансу композитної структури ІТО/ПАН:пентацен/Al в діапазоні частот від 1 МГц до 10 Гц, при прямому зміщенні 0.3 В та 2 В.

Як видно з рис.5, у високочастотній області відсутні зміни у функціональній залежності між реальною  $Re(Z)$  та уявною  $-Im(Z)$  частинами від прикладеного зміщення напруги (ліва частина залежності рис.5). Однак у низькочастотній області (права частина залежності рис.5) спостерігаються суттєві зміни при зростанні прикладеного до структури прямого зміщення напруги, що приводить до появи загину — “другого півкола” на функціональній залежності.

Такий вигляд залежності (при  $U=2$  В) дає змогу з великою точністю змодельовати структуру за допомогою еквівалентної схеми, притаманної діодній структурі, що складається з двох послідовно ввімкнених RC ланок та послідовного опору  $R_s$  (вставка рис.5), що характеризує об'ємні параметри композитної структури ( $R_B$  і  $C_B$ ) та параметри бар'єра ( $R_j$  і  $C_j$ ), який виникає на межі розділу композит/метал [24].

Величина опору  $R_s=113$  Ом зумовлена наявністю квазіомічного контакту композит/ІТО.

На високих частотах домінуючу роль у струмопроходженні відіграє  $R_B C_B$ —ланка та спостерігається максимум ( $Re(Z_B)=Im(Z_B)$ ) [24], що дає змогу визначити значення об'ємної ем-

ності  $C_B=13$  нФ, при опорі  $R_B=78$  кОм. Низька провідність композитного шару зумовлена наявністю у композиті високоомної складової поліаніліну [15] та частотною залежністю електропровідності органічних напівпровідників [25].

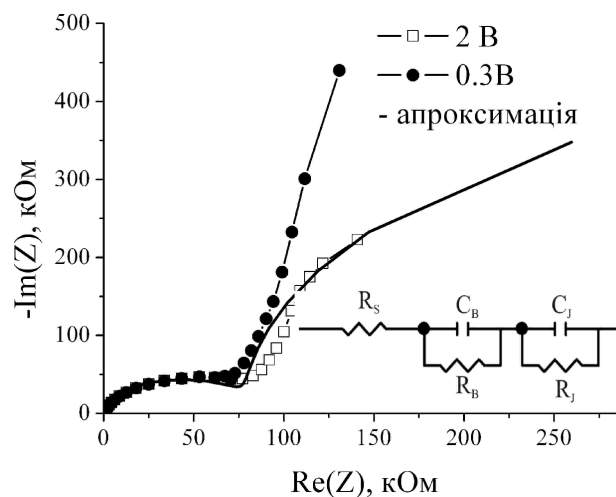


Рис. 5. Залежність  $Re(Z)$  - $Im(Z)$  гетеропереходу ІТО/ПАН:пентацен/Al при зворотному зміщенні 0.3 В, 2 В та апроксимаційна крива. На вставці еквівалентна схема структури

В низькочастотній області опір гетероструктури значний, і в основному визначається сумарною реальною складовою опору  $R_B + R_j$  [24]. Якщо частота зростає, ємності  $C_j$  та  $C_B$  починають вносити вклад у процеси струмопроходження. Як відомо [23-25], у випадку моделювання імпедансних залежностей діодних структур з використанням еквівалентної схеми (вставка рис.5) повинен спостерігатися низькочастотний максимум, що характеризує потенціальний бар'єр між композитом та металом. Варто зауважити, що відсутність явно вираженого низькочастотного максимуму на залежності  $Re(Z)$ - $Im(Z)$  досліджуваної структури, ймовірно, зумовлена низькою сумарною провідністю композитного матеріалу. Результати апроксимації експериментальних даних у низькочастотній області дають можливість визначити значення ємності та опір бар'єра  $C_j=270$  нФ, якщо  $R_j=846$  кОм, а напруга зміщення 2 В.

## Висновки

Шляхом одночасного вакуумного напилення пентацену та ПАН отримано фотоперетворювач із широкою областю fotocутливості у

видимому діапазоні спектра (1.7-2.7 еВ). Показано, що дана структура має випрямляючі властивості з коефіцієнтом випрямлення  $\sim 10$  при напрузі  $\pm 2$  В. На основі імпедансних вимірювань встановлені величини бар'єрної ємності та опору ПАН:пентацен/Al, що становлять  $C_j = 270$  нФ і  $R_j = 846$  кОм відповідно, та значення об'ємної ємності та об'ємного опору композиту  $C_b = 13$  нФ і  $R_b = 78$  кОм відповідно. Визначено напругу холостого ходу (0,56 В), струм короткого замикання (0,4 мкА/см<sup>2</sup>) композитної структури при освітленості ксеновою лампою (75 мВт/см<sup>2</sup>).

Робота виконана при підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень №Ф25.4/130.

### Список літератури

1. Szymkowski J. The photocurrent quantum efficiency dependence on the applied voltage in organic solar cells// *Semiconductor Science and Technology*. — 2007. — V.22. — P.1329-1331.
2. Ильчук Г.А., Никитин С.Е., Николаев Ю.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Теруков Е.И. Получение и фотоэлектрические свойства структур n-ZnO: Al/PdPc/p-Si // *Физика и техника полупроводников*. — 2005. — Т. 39. — № 4. — С. 433-435.
3. Юрре Т.А., Рудая Л.И., Климова Н.В., Шаманин В.В. Органические материалы для фотовольтаических и светоизлучающих устройств // *Физика и техника полупроводников*. — 2003. — Т. 37. — №. 7. — С. 835-843.
4. Peumans P., Yakimov A, Forrest S. R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells // *Journal of Applied Physics*. — 2003. — V. 93. — N. 7. — P. 3693- 3723.
5. Sharma G. D., Saxena D. Characterization of ITO/ ZnPc/CHR/In p-n junction photovoltaic device using J-V, C-V and photoaction measurements // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 1999. — V. 10. — P. 539-544.
6. Gebeyehu D., Padinger F., Brabec C. J., Fromherz T., Hummelen J. C., Sariciftci N. S. Characterization of large area flexible plastic solar cells based polymer/fullerene composites// *International Journal of Photoenergy*. — 1999. — V.1. — N. 1. — P.89-93.
7. Al-Ibrahim M., Roth H.K., Sensfuss S. Efficient large-area polymer solar cells on flexible substrates // *Applied Physics Letter*. — 2004. — V. 85. — N. 9. — P. 1481-1483.
8. Misra S. C. K., Ram M. K., Pandey S. S., Malhotra B. D., Chandra S. Vacuum-deposited metal/polyaniline Schottky device // *Applied Physics Letter*. — 1992. — V.61, N.10. — P.1219-1221.
9. Schon J. H., Kloc Ch., Batlogg B. Efficient photovoltaic energy conversion in pentacene heterojunctions // *Applied Physics Letters*. — 2000. — V. 77, N. 16. — P. 2473 — 2475.
10. Pandey A. K., Unni K.N.N., Nunzi J. — M. Pentacene/Perylene co-deposited solar cells // *Thin Solid Films*. — 2006. — V. 511 — 512. — P. 529 — 532.
11. Dimitrakopoulos C. D., Malenfant P. R. L. Organic thin film transistors for large area electronics// *Advanced Materials*. 2002. — V.14. — N. 2. — P. 99-117.
12. Lee J., Kim S. S., Kim K., Kim J. H., Im S. Correlation between photoelectric and optical absorption spectra of thermally evaporated pentacene films// *Applied Physics Letters*. — 2004. — V. 84. — N. 10. — P. 1701 — 1703.
13. Wu A., Venancio E.C., MacDiarmid A.G. Polyaniline and polypyrrole oxygen reversible electrodes// *Synthetic Metals*. — 2007. — V. 157 (6). — P.303-310.
14. Omer F. Y., Chaudhary S., Ozkan M. A hybrid organic-inorganic electrode for enhanced charge injection or collection in organic optoelectronic devices// *Nanotechnology*. — 2006. — V. 17. — P. 3662-3667.
15. Aksimentyeva O.I., Stakhira P.Y., Cherpak V.V., Beluh V.M., Polovyy D.O., Volynyuk D.Y. Thermovacuum deposition and electrooptical properties of polyaniline thin films // *Journal of Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 2007. — V.467. P. 143-147.
16. Ivanov V. F., Gribkova O. L., Nekrasov A. A., Vannikov A. V. Comparative spectroelectrochemical investigation of vacuum evaporated and electrochemically synthesized electrochromic polyaniline films// *Journal of Electroanalytical Chemistry*. — 1994. — V. 372. — N. 1-2. — P. 57-61.
17. Stakhira P., Cherpak V., Aksimentyeva O., Hotra Z., Tsizh B., Volynyuk D., Bordun I. Properties of flexible heterojunction based on ITO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate)/pentacene/Al // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2008 (article in press).
18. Plank R.V., Wei Y., DiNardo N.J., Vohs J.M. Characterization of highly conducting, ultra-thin polyaniline films produced by evaporative deposition // *Chemical Physics Letters*. — 1996. — V.263. — P. 33-38.
19. Plank R.V., DiNardo N.J., Vohs J.M. Chemical and electronic properties of vapor-deposited polyaniline films on metal substrates // *Synthetic Metals*. — 1997. — V. 89. — P. 1-9.
20. Al-Attar H.A., Al-Alawina Q.H., Monkman A.P. Spectroscopic ellipsometry of electrochemically prepared thin film polyaniline // *Thin Solid Films*. — 2003. — V. 429. — P. 286-294.
21. Kim D. — H., Park M. — R., Lee G. — H. Preparation of high quality ITO films on a plastic substrate

- RF magnetron sputtering // *Surface & Coatings Technology*. — 2006. — V. 201. — P.927–931.
22. You Y.Z., Kim Y.S., Choi D.H., Jang H.S., Lee J.H., Kim D. Electrical and optical study of ITO films on glass and polymer substrates prepared by DC magnetron sputtering type negative metal ion beam deposition // *Materials Chemistry and Physics*. — 2008. — V. 107. — P. 444–448.
23. Glatthaar M., Mingirulli N., Zimmermann B., Ziegler T., Kern R., Niggemann M., Hinsch A., Gombert A. Impedance spectroscopy on organic bulk-heterojunction solar cells// *Physica Status Solidi (a)*. — 2005. — V. 202. — No. 11. — P. R125–R127.
24. Riess W., Karg S., Dyakonov V., Meier M., Schworer M. Electroluminescence and photovoltaic effect in PPV Schottky diodes// *Journal of Luminescence*. — 1994. — V. 60&61. — P. 906-911.
25. Karg S., Meier M., Riess W. Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene: I. Charge-carrier injection and transport // *Journal Applied Physics*. — 1997. — V. 82. — P. 1951-1960.