

П.Й. Стахіра, О.І. Аксіментьєва<sup>1</sup>, В.В. Черпак  
**Гетероструктури на основі плівок провідних полімерів на  
поверхні неорганічних напівпровідників**

*Національний університет „Львівська політехніка”, кафедра електронних приладів,  
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, тел: (032) 258-26-03, e-mail: stakhira@polynet.lviv.ua*

*<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, e-mail: aksimen@org.lviv.ua*

В роботі проводилась оптимізація властивостей гетероструктур з поліаніліновим шаром як джерелом інжекції дірок на прикладі формування гетероструктури на основі поруватого кремнію - поліаніліну. Вивчався вплив товщини полімерного шару, отриманого в умовах електрохімічної полімеризації з циклічною розгорткою потенціалу, на властивості гетероструктури. На основі проведеної роботи були отримані та дослідженні гетероструктури поліанілін-поруватий кремній.

**Ключові слова:** поліанілін, поруватий кремній, гетероструктура, електрохімічне осадження.

*Стаття поступила до редакції 25.03.2005; прийнята до друку 30.05.2005.*

## I. Вступ

Новий клас електрооптичних пристроїв, що інтенсивно розвивається останнім часом, включає пластичні сонячні елементи, органічні світлодіоди і дисплеї, які ґрунтуються на використанні гетероструктур на основі неорганічних напівпровідників та спряжених полімерів з власною електронною провідністю [1-3]. Ширина забороненої зони у цих полімерах  $E_g$  знаходиться в межах 1,5-3 еВ, що забезпечує можливість їх використання в оптичних пристроях, що працюють у видимому діапазоні спектра. Нещодавно нами досліджено властивості гетеропереходів на основі неорганічних напівпровідників  $\text{InSe}(\text{:Ag})$ ,  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ,  $\text{GaSe}$ , пористий кремній (ПК) та електропровідних полімерів (поліфенілацетилен, поліанілін, поліметоксіанілін та ін.). Встановлено, що такі гетероструктури виявляють випрямляючі властивості, характерні для контактів Шоттки [3], та фоточутливість у широкому спектральному діапазоні – від ближнього інфрачервоного до ультрафіолету [4,5]. Проте основною рисою одержаних гетероструктур є те, що їх фоточутливість в основному зумовлена нерівноважними процесами в неорганічному напівпровіднику [3-5]. Хоча, як відомо, [6] електропровідний полімер може бути ефективним інжекційним шаром дірок в світловипромінюючих діодах.

Одним із найбільш перспективних з електропровідних полімерів з провідністю  $p$ -типу для створення інжекційного діркового шару у

гетероструктурах вважається поліанілін (ПАН) [7]. Відносна простота синтезу плівок ПАН, стабільність на повітрі, прозорість у видимій області спектру роблять гетероструктури на основі ПАН – неорганічний напівпровідник конкурентно здатними в дисплейних технологіях та фотовольтаїчних приладах. Такі системи сконструйовані на основі  $\text{GaAs}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ , поруватого кремнію [7-9].

Одержання шарів електропровідних полімерів на поверхні неорганічних напівпровідників проводять методом вакуумного напылення [5], або формують розтіканням на поверхні розчинів полімерів з наступним випаровуванням розчинника [9]. При цьому товщина органічного шару становить 200-700 нм. Однак в цих випадках важко отримати низьке значення контактного опору на границі розділу полімер – напівпровідник. Слід очікувати, що в умовах електрохімічної полімеризації, коли електропровідний полімер синтезується безпосередньо на поверхні напівпровідника, вдасться мінімізувати притаманні гетеропереходам недоліки, пов'язані з границею розділу, а саме присутність великої густини поверхневих станів.

В даній роботі розглянуто шляхи оптимізації властивостей гетероструктур з поліаніліновим шаром як джерелом інжекції дірок на прикладі формування гетероструктури на основі поруватого кремнію – поліаніліну.

## II. Експериментальна частина

Плівки поліаніліну на поверхні ПК, із зворотної сторони якої була сформована алюмінієва плівка, отримували методом електрохімічної полімеризації 0,1 М розчину аніліну в 0,5 М сульфатній кислоті у скляній 3-х електродній комірці при кімнатній температурі. Як робочий електрод використовували пластинки ПК площею 0,2 см<sup>2</sup>, закріплені у платиновому тримачі, протиелектродом була платинова пластинка, електрод порівняння – насичений хлорсрібний Ag/AgCl (х.с.е.). Як джерело живлення використовували потенціостат ПІ-50-М. Після нанесення плівки зразок промивали деіонізованою водою і сушили в умовах динамічного вакууму при температурі 353-373 К протягом 4-х годин. Вивчення електрохімічних властивостей ПК-ПАН електродів проводили методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) з використанням вольтамперометричної системи СВА-1Б у 0,5 М розчині сульфатної кислоти, швидкість розгортки  $v = 10 \dots 100$  мВ/с. При отриманні спектрів ФЛ джерелом збудження був азотний лазер, що працював в імпульсному режимі генерації випромінювання з  $\lambda = 370,1$  нм при піковій потужності 40 кВт, тривалістю імпульсів 20 нс і частоті 60 Гц.

Для вивчення вольт-амперних характеристик гетероструктури ПАН-ПК на поверхні плівки поліаніліну формували золоту плівку товщиною 1 мкм.

Вольтамперні характеристики зразків вимірювались з допомогою приладу AUTOLAB. При знятті вольтамперних характеристик (ВАХ) швидкість розгортки напруги складала 0,03 В/с. Пряма гілка ВАХ відповідала прикладанні на золотий електрод позитивного потенціалу, а на алюмінієвий електрод негативного.

## III. Результати та обговорення

Для знаходження перерозподілу прикладеної до гетеропереходу напруги між поліаніліном і напівпровідником, використаємо умову неперервності вектора електричної індукції [10]. Виходячи з цього падіння напруг на плівці поліаніліну і напівпровідника відповідно рівні:

$$U_1 = \frac{U}{1 + \frac{\varepsilon_1 p}{\varepsilon_2 n}} \quad (1)$$

$$U_2 = \frac{U}{1 + \frac{\varepsilon_2 n}{\varepsilon_1 p}} \quad (2)$$

де  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  – діелектричні проникності поліаніліну і напівпровідника відповідно;  $U$  – прикладена до гетеро переходу напруга.

$$p = p_f + p_t \quad (3)$$

$p_f$  і  $p_t$  – концентрація вільних дірок і пасткових дірок відповідно;

$$p_f = N_0 \left( \frac{\sin\left(\frac{\pi}{l}\right)}{H_t\left(\frac{\pi}{l}\right)} \right)^l p^l \quad (4)$$

$N_0$  – густина станів в поліаніліні;

$H_t$  – загальна густина пасток;

$l$  – відношення характеристичної енергії пасток до термічної енергії  $kT$ ;

$n$  – концентрація електронів в напівпровіднику.

Напруженості електричного поля в поліаніліні і в напівпровіднику відповідно рівні:

$$E_1 = \frac{U_1}{x_1} \quad \text{і} \quad E_2 = \frac{U_2}{x_2} \quad (5)$$

де  $x_1$  і  $x_2$  – товщина плівки поліаніліну та напівпровідника відповідно.

Густина струму, що проходить через полімер з врахуванням тунелювання і термоіонної емісії запишеться у вигляді [6]:

$$j_p = E_1^2 e \left[ \frac{4\sqrt{2}m_p(q\phi)^{3/2}}{3qhE_1} \right] + q\mu_p p_f E_1 \quad (6)$$

де  $m_p$  – ефективна маса дірок в полімері,

$\mu_p$  – рухливість дірок в полімері,

$h$  – стала Планка,

$q$  – заряд електрона.

$\phi_l$  – потенціальний бар'єр на межі полімер - напівпровідник.

Густина струму в напівпровіднику визначається з наступних рівнянь:

$$\frac{dE_2}{dx} = \frac{qn}{\varepsilon_0 \varepsilon_2} \quad \text{і}$$

$$j_n = q\mu_n n E_2 + \mu_n kT \frac{dn}{dx} \quad (7)$$

де  $\mu_p$  – рухливість електронів в напівпровіднику.

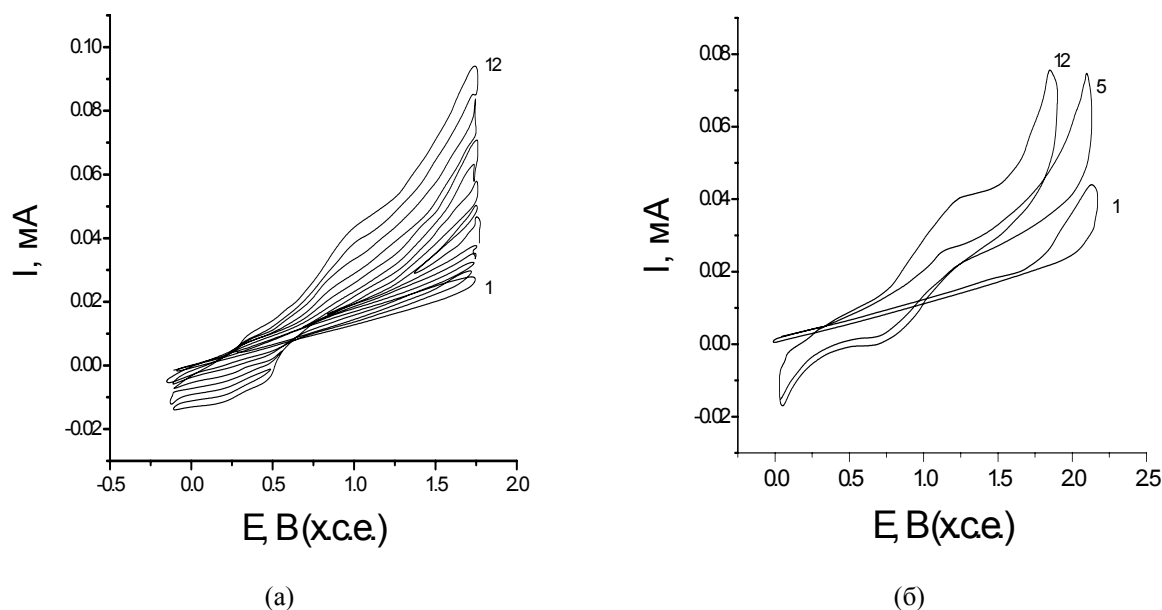
Виходячи з принципу рівності струмів  $j_p = j_n$ .

В результаті проведених розрахунків і з врахуванням того, що рухливість електронів у напівпровіднику більша на 6-7 порядків від рухливості дірок в полімері [5,6], визначено, що для проходження інжекції дірок з шару полімеру в напівпровідник, товщина шару полімеру повинна бути менше 100 нм.

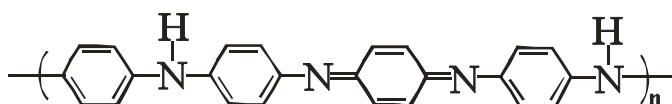
В даній роботі для одержання гетеропереходів на основі ПК і ПАН застосовано метод електрополімеризації з циклічною розгорткою потенціалу, який дає можливість контролювати як область потенціалів електросинтезу, так і товщину отриманого шару [8,11] При такому методі синтезу товщина плівки залежить від числа циклів розгортки ( $N$ ) в певному діапазоні потенціалів. У випадку поліаніліну число циклів розгортки і кількість заряду ( $Q$ ), що пройшов при електроосажденні, взаємопов'язані рівнянням:

$$Q \approx c^2 (N/v)^2 \exp[(2\alpha nF/RT)E_\lambda], \quad (8)$$

в якому  $c$  – концентрація мономеру,  $\alpha$  – коефіцієнт переносу,  $E_\lambda$  – потенціал переключення,  $Q$  –



**Рис. 1.** ЦВА, отримані в процесі формування плівки ПАН на поверхні ПК в умовах електрохімічної полімеризації в 0,1 М розчині аніліну у в 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при швидкості розгортки потенціалу 40 (а) та 80 (б) мВ/с та числі циклів (а) –  $N = 1-12$ ; (б)  $N = 1; 5$  та 12. (перший цикл в 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).



**Рис. 2.** Хімічна структура елементарної ланки поліаніліну

загальний заряд електроосадження після  $N$  циклів,  $v$  – швидкість розгортки,  $n$  – кількість електронів, що приймають участь в редокс-процесі,  $F$  – число Фарадея.

Для вивчення умов електрохімічного одержання плівок ПАН на поверхні ПК при циклічній розгортці потенціалу, були отримані вольтамперні криві зразків ПК у чистому електроліті (фон) та за наявності у розчині мономеру – у 0,1 М розчині аніліну в 0,5 М сульфатній кислоті. Як можна бачити з отриманих вольтамперограм (рис. 1), пряма та зворотна ЦВА – криві для чистого ПК у фоновому розчині мають вигляд лінійної залежності з певним нахилом, значення якого ймовірно залежить від омичного опору зразка. В області високих анодних потенціалів (1,8-2,0 В) можливий перебіг фарадеївських процесів електролізу. Тому при одержанні плівок ПАН на поверхні ПК потенціал переключення  $E_\lambda$  не перевищував 1,6 В.

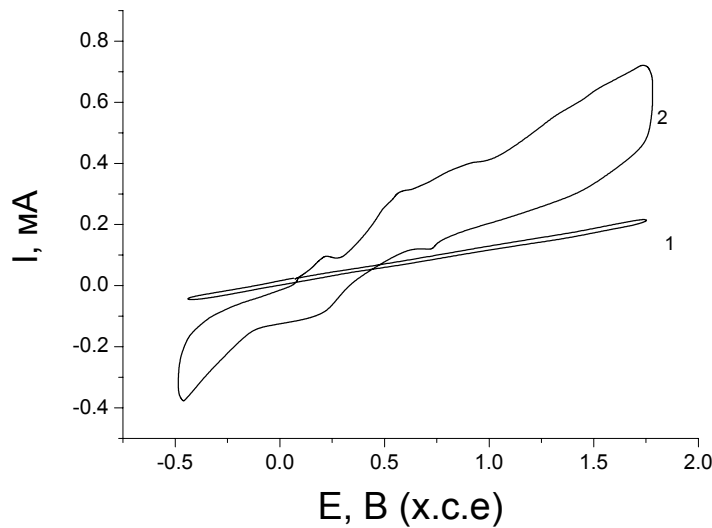
Циклічні вольтамперограми, отримані на ПК електроді в тих самих умовах, але за наявності мономеру (аніліну) вказують на перебіг електрополімеризаційного процесу. (рис. 1,а,б). Про це свідчить, зокрема, послідовне збільшення струмів відклику на ЦВА-кривих та поява низки характерних для ПАН окисно-відновних максимумів. Перша стадія (ініціювання) процесу електрополімеризації на ПК відбувається при потенціалах  $E = 1,1-1,5$  В (х.с.е.), на що вказує зростання анодного струму в цьому діапазоні на початкових циклах розгортки.

Електрохімічне окиснення мономеру відбувається внаслідок переносу електрона з молекули аніліну на ПК електрод, що супроводжується формуванням первинного катіон-радикалу та його ізомеризацією. Другою стадією є окисне сполучення радикальних частинок з утворенням димеру і наступним депротонуванням, третя і наступні стадії – окисне сполучення катіон-радикальних частинок з утворенням спряженого полімерного ланцюга [8], який має структуру, зображену на рис. 2.

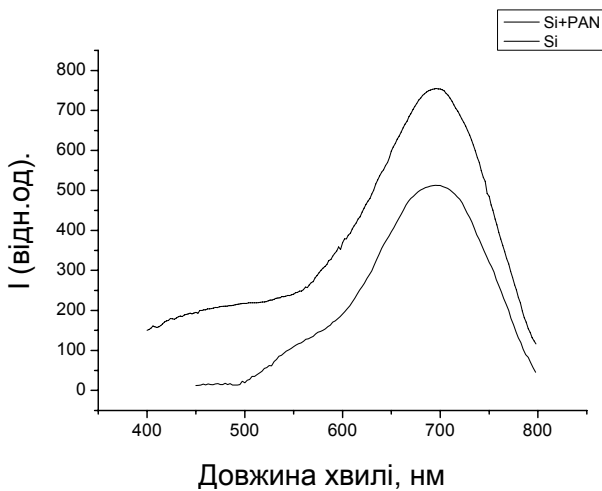
В наступних циклах відбувається ріст електроактивної плівки ПАН на вже модифікованій першим шаром полімеру поверхні, внаслідок чого значення потенціалів електросинтезу значно понижуються (рис. 1).

Отримані в результаті здійснення послідовних циклів сканування потенціалу зразки ПК-ПАН були досліджені на здатність до фотолюмінесценції та електрохімічної активності. На рис. 3. наведені ЦВА, отримані при дослідженні електрохімічної поведінки ПК-ПАН електроду у водних розчинах сульфатної кислоти, на рис. 4 – спектри фотолюмінесценції отриманих структур.

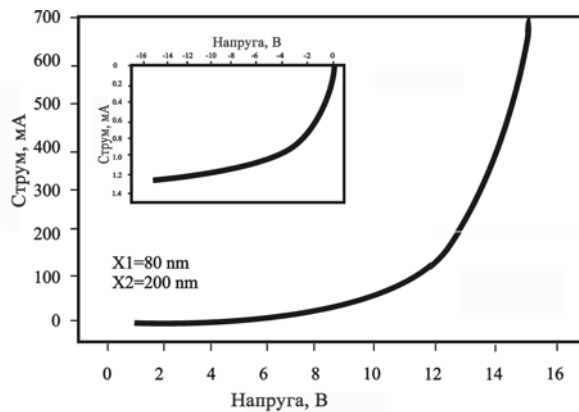
Вигляд ЦВА кривих та їх порівняння з вихідними зразками ясно свідчить про підвищену окисно-відновну активність ПК-ПАН електроду порівняно з чистим ПК, яка зумовлюється наявністю електроактивного полімерного шару. Поява низки анодних і катодних максимумів на ЦВА кривих значною мірою визначається особливостями



**Рис. 3.** ЦВА отримані у розчині 0,5 М сульфатної кислоти для чистого поруватого кремнію (1) та поруватого кремнію з плівкою ПАН (2), отриманою при числі циклів  $N = 12$  Швидкість розгортки 80 мВ/с.



**Рис. 4.** Спектр фотолюмінесценції ПК (1) та ПК-ПАН (2) та спектр поглинання плівки ПАН, отриманої в аналогічних умовах на  $\text{SnO}_2$  електроді.



**Рис. 5.** Вольт-амперна характеристика гетероструктури поліанілін-поруватий кремній р-типу провідності.

молекулярної будови ПАН, його здатністю до окисно-відновних процесів за рахунок перетворення амінобензольних фрагментів до імінохіноїдних [11,12] під дією прикладеного потенціалу.

Отримані результати добре узгоджуються зі встановленим раніше фактом покращення вольтамперних характеристик гетероструктур ПК-ПАН порівняно з чистим ПК [14].

Як можна бачити зі спектрів люмінесценції, наведених на рис. 4, за наявності ПАН у порак кремнію спостерігається «червона» ФЛ, однак має місце деяке її послаблення порівняно з ФЛ чистого ПК з одночасним незначним зсувом максимуму в бік менших довжин хвиль: для ПК максимум ФЛ спостерігається при  $\lambda_{\text{max}} = 696$  нм, для структури ПК-ПАН  $\lambda_{\text{max}} = 694$  нм (рис. 4).

Спектральні характеристики ФЛ для гетероструктури ПК-ПАН мають значно вищі

показники порівняно з аналогічними структурами, коли плівка ПАН отримується з розчину полімеру, синтезованого методом хімічної полімеризації [9]. Так, зокрема, зменшення інтенсивності ФЛ у досліджуваній структурі становить лише 35-40% (проти 65% [9]), а зсув максимуму випромінювання не перевищує 2 нм (проти 30-40 нм [9]).

Оскільки визначення істинної площі поверхні поруватого кремнію є доволі складною задачею, оцінку товщини полімерного шару на ПК проводять, як правило, для плівки полімеру, отриманої в аналогічних умовах на поверхні скла або ІТО електроду [9,13]. Водночас застосування методу ЦВА дає змогу оцінити поверхневу концентрацію полімеру за кількістю заряду, який витратився на окиснення повністю відновленого електропровідного шару [11-14]. Знайдено, що тонкі плівки ПАН на поверхні  $\text{SnO}_2$  ( $N = 12$ ) виявляють електрохімічну

поведінку, властиву для окиснення-відновлення міцно адсорбованих або іммобілізованих на поверхні електроду редокс-частинок, а саме – високу оборотність окиснення-відновлення: потенціал розподілу  $\Delta E$  знаходиться в межах 30 мВ, відношення анодного та катодного струмів  $I_a/I_k \approx 1$ , залежність струмів піків  $I_a$  та  $I_k$  від швидкості розгортки  $v$  – лінійна. Струм відклику ( $i$ ) такого полімерного шару може бути описаний рівнянням :

$$i = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_i \exp \theta}{RT(E + \exp \theta)^2}, \text{ де } \theta = \frac{nF(E - E_0)}{RT}, \quad (9)$$

в якому  $n$  – число електронів,  $A$  – площа електроду,  $\Gamma_i$  – поверхнева концентрація електроактивної речовини, яка є сумою концентрацій окисненої та відновленої форм ( $\Gamma_{ок} + \Gamma_{відн}$ ). Оцінена на основі наведеного рівняння концентрація електроактивної речовини для плівки ПАН на  $\text{SnO}_2$  електроді ( $N = 12$ ), становить  $\Gamma_i = 7,8 \cdot 10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup>, що відповідає ефективній товщині полімерного шару 5-8 нм.

На рис. 5. зображено вольт-амперну характеристику гетероструктури поліанілін-поруватий кремній р-типу провідності. Випрямляючий коефіцієнт при напрузі  $\pm 14$  В становить  $\sim 100$ . Поверхневий опір для даної структури становить 7 Ом.

#### IV. Висновки

Отримані методом електрохімічної полімеризації з циклічною розгорткою потенціала плівки поліаніліну на поверхні поруватого кремнію, який дає можливість контролювати як область потенціалів електросинтезу, так і товщину отриманого шару. Гетероструктури ПАН-ПК характеризуються підвищеною електрохімічною активністю. В результаті проведених розрахунків і з врахуванням того, що рухливість електронів у напівпровіднику більша на 6-7 порядків від рухливості дірок в полімері, визначено, що для проходження інжекції дірок з шару полімера в напівпровідник, товщина шару полімера повинна бути менше 100 нм. Виходячи з чого була сформована гетероструктура Al/ПК/ПАН/Au, товщина плівки поліаніліну становила 80 нм. Така структура володіє хорошими випрямляючими властивостями і малим значенням поверхневого опору.

- [1] G.G. Wallace, D.L. Dastoor, D.L. Officer, C.O. Too. Conjugated polymers: New materials for photovoltaics // *Chem. Innovations*. **30**(1), pp. 14-22 (2000).
- [2] S. Bereznev, J. Kois, E. Mellikov, A. Opikl, D. Meissner. CuInSe<sub>2</sub>/polypyrrol (polyaniline) photovoltaic structures // *Proceeding of 14th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion.-March 17-23, - Rauris, Salzburg, Osterreich*, (2002).
- [3] B. Abay, Y. Onganer, M. Saglam, H. Efeoglu, A. Turut, Y.K. Yogurtcu. Current-voltage and capacitance-voltage characteristics of metallic polymer/InSe(:Er) Schottky contact // *Microelectronic Engineering*, **51-52**. pp. 689-693 (2000).
- [4] P.Y. Stakhira, Ya.I. Vertsimakha, O.I. Aksimentyeva, O.B. Dorosh, V.P. Savchyn, V.V. Cherpak. Photovoltaic properties of conducting polymer-(InSe) heterostructures // *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, **426**, pp. 265-274 (2005).
- [5] P.Y. Stakhira, O.I. Aksimentyeva, O.B. Dorosh, V.P. Savchyn, V.V. Cherpak, O.I. Konopelnik. The Properties of Heterojunctions Based on Inorganic and Organic Semiconductors: Polyphenylacetylene-InSe(:Ag) Heterostructure // *Ukr. J. Phys.*, **491**(11), pp. 1193-1198 (2004).
- [6] Y.-Q. Peng, J.H. Yang, S. Sun. Numerical study of the optimization of hole injection layers in organic light-emitting devices // *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, pp. 221-227 (2005).
- [7] S.A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, J. Brock, J.C. Scott. Polymeric anodes for improved light-emitting diode performance // *Appl. Phys. Lett.*, **70**(10), pp. 2067-2069 (1997).
- [8] M. Jayachandran, M. Paramasivam, K.R. Murali, D.C. Trivedi, M. Radhavan. Synthesis of porous silicon nanostructures for photoluminescent devices // *Mater. Phys. Mech.*, **4**, pp. 143-147 (2001).
- [9] D.P. Halliday, J.M. Eggleston, P.N. Adams, I.A. Pentlant, A.P. Monkman. Visible electroluminescence from polyaniline-porous silicon junction // *Synth. Met.*, **85**, pp. 1245-1246 (1997).
- [10] В.И. Стриха. *Контактные явления в полупроводниках*. Вища школа, К. 230 с. (1982)
- [11] Shin-Jung Choi, Su-Moon Park. Effect of electrolytes and growth methods on polyaniline morphology // *J. Electrochem. Soc.*, **149**(2), pp. 26-29 (2002).
- [12] O.I. Konopelnik, O.I. Aksimentyeva, M.Ya. Grytsiv. Electrochromic transitions in polyaminoarene films electrochemically obtained on the electrodes // *Materials Science*, **20**(4), pp. 49-53 (2002).
- [13] S.C.K. Misra, R. Bhattacharya, R. Angelucci. // *J. Indian Inst. Sci.*, **81**, pp. 563-570 (2001).
- [14] E. Laviron. *Electroanalytical Chemistry*, Ed. A.J.Bard-N.Y., Marcel Dekker **12**, pp. 356 (1979).

P.Yu. Stakhira, O.I. Aksimentyeva<sup>1</sup>, V.V. Cherpak

## **Heterostructures Based on Conducting Polymer Films on the Surface of Inorganic Semiconductors**

*Lviv Polytechnics National University, 12, Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine*

*tel: (032) 258-26-03, e-mail: stakhira@polynet.lviv.ua*

<sup>1</sup>*Lviv Ivan Franko National University, 8, Kyryla-Mefodia Str., Lviv, 79005, Ukraine*

*e-mail: aksimen@org.lviv.ua*

In presented paper carried out optimization of heterostructure properties with a polyaniline layer, as a hole injection layer, on a example of polyaniline-porous silicone heterostructure. The thickness influence of polymer layer, fabricated by cyclic potential shift, on heterostructure characteristics were studied. On the base of carried out work were fabricated and investigated polyaniline-porous silicone heterostructure.