

М.П. ГОРІШНИЙ, А.Б. ВЕРБИЦЬКИЙ

Інститут фізики НАН України

(Просп. Науки, 46, Київ 03028; e-mail: miron.gorishny@gmail.com)

УДК 548.735.7 +
+ 535.343.1 + 535.215.6:
547.682.1.

ДОНОР-АКЦЕПТОРНА ВЗАЄМОДІЯ В ПЛІВКАХ ГЕТЕРОСТРУКТУР І КОМПЗИТИВ ТЕТРАЦЕНА ІЗ ТЕТРАЦІАНХІНОДИМЕТАНОМ

Досліджено структуру, спектри поглинання і фотовольтаїчний відгук тонких плівок тетрацену (Tc), тетраціанхінодиметану (TCNQ), гетероструктур (ГС) Tc/TCNQ і композитів Tc+TCNQ. ГС і композити одержано послідовним і одночасним вакуумним термічним напорощенням компонент відповідно. Фотовольтаїчний відгук виміряно конденсаторним методом. Вперше встановлено, що найбільші зміни ΔD_1 в спектрах поглинання ГС і композитів порівняно із таким для суми поглинання компонент спостережено в областях димерних смуг TCNQ 2,214 eV ($\Delta D_1 < 0$) і всіх смуг Tc ($\Delta D_1 > 0$). Ці зміни свідчать про утворення на межі розподілу ГС і в об'ємі композитів СТ-комплексів (charge transfer complexes) між молекулами Tc (донор) і TCNQ (акцептор електронів), що підтверджується також появою смуг Tc^+ і $TCNQ^-$ в спектрах фотовідгуку ГС і композитів. Цей результат є важливим для більш глибокого розуміння принципів роботи потенційно можливих різних пристроїв на основі цих ГС і композитів (сонячних елементів, польових транзисторів і світлодіодів).

Ключові слова: донор-акцепторна взаємодія, плівки, гетероструктури, композити, тетрацен, тетраціанохінодиметан, спектр поглинання, фотовольтаїчний відгук, фото-ерс.

1. Вступ

Tc є органічним високоомним напівпровідником p -типу із широкою забороненою зоною $E_g \geq 3,0$ eV [1]. Фотовольтаїчний ефект у кристалах і плівках Tc досліджено в [2–4]. Ефективний коефіцієнт перетворення світлової енергії в електричну сонячних елементів із ГС Tc/C60 (фулерен) становить 1,7–2,3% [5, 6] і 0,34% [7]. Досліджено фотоелектричні властивості польових транзисторів [8–11] і світлодіодів [12–14] на основі кристалів і плівок Tc.

В 1960 р. вперше синтезовано сильний електронний акцептор TCNQ [15]. Інтерес до цієї сполуки викликано відкриттям в 1973 році його високопровідної аніон-радикальної солі (СТ-комплекс) з тетрагіофульваленом (ТТФ) [16]. Електронні спектри поглинання і люмінесценції TCNQ та його аніон-радикалів детально розглянуто в [17, 18].

При вакуумному термічному напильненні структура і електричні властивості тонких плівок TCNQ залежать від швидкості напильнення і температури підкладки [19]. В ГС Me/TCNQ, де Me = Cu, Ag і K, спостережено ефект перемикавання (switching effect), зумовлений різкою зміною провідності цих ГС під дією критичного електричного поля, що можна використати для виготовлення електричних вимикачів [20–23]. Електронні спектри поглинання і електричні властивості ГС TCNQ/C60 досліджено в [24, 25]. Електропровідність плівок CuPc (фталоціанін міді) і графену суттєво зростають після їх легування молекулами TCNQ [26, 27].

Досліджено структуру кокристалів (cocrystals) TcTCNQ, одержаних із парової фази. Кристалічна ґратка цих кокристалів складається із стосів, в яких молекули Tc і TCNQ чергуються [28]. Розрахункова величина переносу заряду від донора Tc (p -тип провідності) на акцептор TCNQ (n -тип

провідності) становить 0,13 е. При цьому, ці кокрисстали мають хороші транспортні властивості тільки для електронів [29]. На основі кокриссталів Тс-F4TCNQ створено польовий транзистор із середньою рухливістю $\sim 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot (\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$ і співвідношенням “вкл./викл.” $\sim 10^5$. Ці кокрисстали демонструють непоганий фотовідгук в режимах “вкл.” і “викл.” [30].

Аналіз літературних даних, в тому числі наведених вище, показав, що спектри поглинання і фотовідгуку ГС Тс/TCNQ і композитів ТсTCNQ та прояви донор-акцепторної взаємодії в цих спектрах практично не описано. Їх дослідження, яке необхідне для більш глибокого розуміння принципів роботи потенційно можливих різних пристроїв на основі цих ГС і композитів, є метою нашої роботи.

2. Методика експерименту

Тонкі плівки Тс, TCNQ, і ГС із планарним та об'ємним гетеропереходами (ПГП і ОГП відповідно) одержано у вакуумі 6,5 мПа термічним напорошенням на скляні підкладки із провідним шаром ІТО. Маса завантажених в тигель Тс і TCNQ при виготовленні однокомпонентних плівок та ГС становили 13 і 10 мг відповідно. В ГС із ПГП (далі ГС) шар Тс є нижнім, а TCNQ – верхнім. ГС із ОГП (далі композити) виготовлено термічним напорошенням із керамічного тигля суміші Тс і TCNQ. Товщини плівок виміряно інтерференційним товщиноміром МІІІ-4. Спектри поглинання записано спектрофотометром Perkin Elmer Lambda 25 uv/vis при спектральній ширині 1 нм і кімнатній температурі. Похибка вимірювань не перевищувала 2%.

Вимірювальну комірку утворено двома скляними підкладками із провідними шарами ІТО з однієї сторони. Друга сторона цих підкладок була чистою. На одну із цих підкладок на шар ІТО (тильний електрод) напорошено плівки Тс або ГС, або TCNQ, або композитів. Вільна поверхня цих плівок і шар ІТО другої підкладки (фронтальний електрод) розділено плівкою тефлону товщиною 20 мкм. Підкладки обережно накладено одна на одну чистими поверхнями назовні із відносним зсувом їх площин на 3 мм з метою створення контактних площадок для вихідних провідників. Після того вони щільно притискалися одна до одної і на їх торці нанесено тонкий шар епоксидного

клею. Після затверднення клею до шарів ІТО контактних площадок припаяно індієм тонкі мідні провідники в тефлоновій ізоляції. Таку систему можна розглядати як статичний конденсатор, пластинами якого є вільні поверхні вказаних вище плівок і шар ІТО другої підкладки, а діелектричним шаром – тефлонова плівка. Площа пластин цього конденсатора дорівнювала 120 мм², а його розрахована статична ємність – 106 пФ. При модульованому освітленні частотою 80 Гц імпеданс комірки Z_k не перевищував величину її ємнісного опору і становив 19 МОм.

Світло від йодованої лампи розжарювання потужністю 120 Вт (“Hitachi”) через фокусуючу систему двох кварцевих лінз, модулятор і відповідний світлофільтр потрапляло на монохроматор МДР-4 (ЛОМО). Монохроматичне світло з вихідної щілини МДР-4 фокусовано на віконце вакуумної комірки, в центрі якої розташовано досліджуваний зразок. Фото-ерс V виміряно фазочутливим селективним нановольтметром моделі 232В (“Unipan”) з передпідсилювачем моделі 233-7 цієї ж фірми на вході і заземленим екраном комірки. З виходу нановольтметра сигнал подано через інтерфейсну плату ET-1050 на персональний комп'ютер. Імпеданс передпідсилювача Z_n становить 1 Гом. Отже, величина V вимірювалась в режимі напруги холостого ходу, бо $Z_n \gg Z_k$. Установка дозволяла вимірювати процеси V з часом життя $\tau \leq 1$ мсек.

Опорний сигнал створено оптронною парою світлодіод-фотодіод, яку розташовано на модуляторі.

Після кожної серії вимірювань спектральний розподіл інтенсивності лампи виміряно за допомогою піроприймача (СКТБ ІФ НАНУ), який встановлено на місце зразка, і виміряні спектри V перераховано на однакову кількість падаючих квантів світла. Величина похибки вимірювання величини фото-ерс V не перевищувала 5%.

Структуру всіх плівок досліджено оптичним мікроскопом Carl Zeiss Pernal Interphako і електронним скануючим мікроскопом JSM-35 японської фірми JEOL.

3. Експериментальні дані

Електронні системи молекул Тс і TCNQ (рис. 1) мають свої особливості. Для молекули Тс характерна делокалізація зовнішніх π -електронів ато-

мів карбону С вздовж її периметра, утвореного із чотирьох бензольних кілець. В молекулі TCNQ ці електрони можуть переміщатись між протилежними CN-групами (ціаногрупи) вздовж зв'язків d, c, b і a. При цьому, акцепторні властивості молекули TCNQ визначаються CN-групами, які можуть захоплювати зовнішні електрони або поляризувати відповідні електронні орбіталі (частковий перенос заряду) молекули Tc в процесі міжмолекулярної взаємодії.

В оптичному мікроскопі (таблиця) при збільшенні 40 разів і поляризованому світлі спостережено полікристалічну структуру плівок Tc, TCNQ, і композитів (комірки 1–3). Комп'ютерний аналіз показав, що розміри кристалітів не перевищують 1 мкм. Яскравість кристалітів змінюється при обертанні поляризатора навколо вертикальної осі мікроскопа, що свідчить про різну орієнтацію їх оптичних осей відносно площини скляної підкладки.

В електронному мікроскопі плівки Tc (комірка 4) є пористими, а плівки TCNQ (комірка 5) – суцільними. Обидві плівки полікристалічні.

Температури сублімації TCNQ і Tc у вакуумі становлять 383 К [31] і 413–433 К [32] відповідно. Це означає, що при термічному напорошенні цих речовин із спільного тигля по мірі зростання його температури першим почне сублімуватись TCNQ. З певного моменту часу ці компоненти сублімуються разом, що є необхідною умовою утворення кокристалітів TcTCNQ. Кристаліти плівки TCNQ округлі. В плівках ГС (комірка 7) кристаліти TCNQ орієнтовані вздовж одного напрямку і їх форма переважно голкоподібна. Такі зміни форми цих кристалітів зумовлені впливом молекул шару Tc, при напорошенні на нього TCNQ. В композитах (комірка 6) спостережено хаотично орієнтовані голкоподібні і округлі кристаліти. Можна припустити, що при сублімації Tc і TCNQ із одного тигля в плівках композитів утворюються кристаліти Tc, TCNQ і кокристаліти TcTCNQ.

Спектри поглинання плівок Tc, TCNQ, ГС і композитів апроксимовано сумою гауссіанів в Origin. Результати апроксимації використано для уточнення положень максимумів окремих смуг, які формують структурні смуги поглинання.

На рис. 2 наведено спектри поглинання плівок Tc і TCNQ товщиною 170 нм кожна і ГС в області 1,5–3,5 еВ. Товщина шарів компонент в ГС також

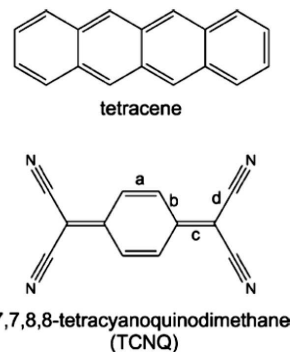


Рис. 1. Структурні формули молекул Tc і TCNQ [28]

дорівнювала по 170 нм для кожного. Спектр поглинання плівки ГС (крива 2) корелює із таким для плівки Tc (крива 4). Широка структурна смуга поглинання плівки Tc відповідає першому електронному переходу молекули Tc. Довгохвильові смуги 2,340 і 2,460 еВ є компонентами давидівського розщеплення $0 \rightarrow 0$ -переходу і свідчать про наявність кристалічної фази в плівках Tc [4]. Смуги 2,622; 2,799 і 2,963 еВ належать до вібронної прогресії $0 \rightarrow n$, де $n = 1, 2, \text{ і } 3$. У спектрах погли-

Структура плівок Tc, TCNQ, ГС Tc/TCNQ і композитів TcTCNQ на скляних підкладках із шаром ІТО в оптичному мікроскопі при збільшенні 40 разів і поляризованому світлі (комірки 1–3) та в електронному мікроскопі (комірки 4–7)

Tc	TCNQ	Композит
ГС		

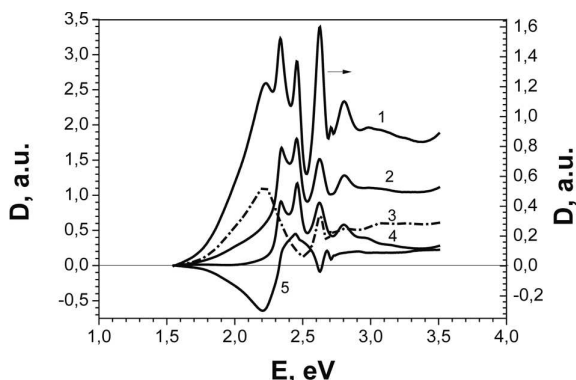


Рис. 2. Спектри поглинання плівок Тс (крива 4), TCNQ (крива 3) товщиною 170 нм кожна, їх адитивної суми (крива 1), ГС Тс/TCNQ (крива 2) і різниці ΔD_1 між спектрами поглинання ГС та адитивної суми компонент (крива 5)

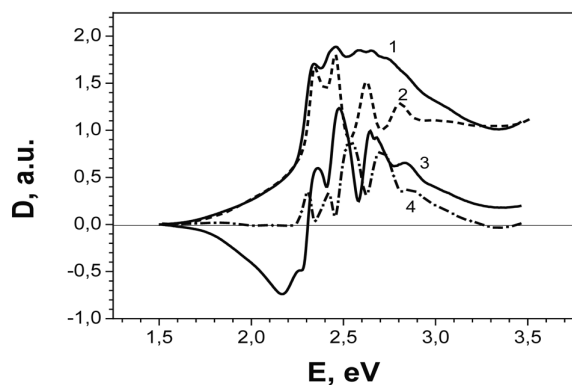


Рис. 3. Спектри поглинання плівок композитів Тс/TCNQ (крива 1), ГС Тс/TCNQ (крива 2), їх різниці ΔD_2 (крива 4) і різниці ΔD_1 між спектрами поглинання композита та адитивної суми компонент (крива 3)

нання плівок TCNQ (крива 3) спостережено смуги 2,214; 2,627; 2,714; 2,816 і 3,087 еВ. На довгохвильовому схилі смуги 2,214 еВ знайдено слабку смугу 1,978 еВ. Смуги 3,087, 2,816 і 2,627 еВ зумовлені поглинанням нейтральних молекул TCNQ⁰, аніон-радикалів TCNQ⁻ і діаніонів TCNQ²⁻ відповідно [17, 18]. При цьому, смуга 2,714 еВ може бути коливальним повторенням смуги 2,627 еВ. Смуги 2,214 і 1,978 еВ можна вважати димерними, бо за положенням вони близькі до смуги 1,928 еВ димера аніон-радикалів (TCNQ⁻)₂ у водних розчинах TCNQ [18, 33]. Адитивна сума спектрів поглинання плівок Тс і TCNQ (крива 1) суттєво відрізняється від спектра ГС (крива 2). Спектр (крива

5) є різницею ΔD_1 оптичних густин кривих 2 і 1. При цьому, $\Delta D_1 < 0$ в області 1,578–2,330 еВ і антикорелює із поглинанням плівки TCNQ (крива 3, смуга 2,214 еВ). В області 2,330–2,607 еВ $\Delta D_1 > 0$ і корелює із поглинанням плівки Тс (крива 4). Антикореляцію спостережено також для максимумів поглинання плівок Тс (2,622 еВ) і TCNQ (2,627 і 2,714 еВ). В області 2,654–3,500 еВ значення $\Delta D_1 > 0$.

На рис. 3 наведено спектри поглинання плівок композитів (крива 1), ГС товщинами компонент по 170 нм кожна (крива 2), їх різниці ΔD_2 (крива 4) і різниці ΔD_1 між спектрами поглинання композитів та адитивної суми поглинання компонент (крива 3). У спектрах поглинання ГС (крива 2) виявлено смуги 1,989; 2,216; 2,344; 2,455; 2,622; 2,799; 3,025 еВ і композитів (крива 1) – 2,015; 2,219; 2,341; 2,456; 2,578; 2,646; 2,717; 2,820; 2,977; 3,141 і 3,240 еВ. Спектр поглинання різниці ΔD_2 (крива 4) антикорелює із таким для ГС (крива 2), із смугами 2,627 і 2,816 еВ плівки TCNQ і плівки Тс (рис. 2, криві 3 і 4 відповідно). Знаки ΔD_1 для композитів (крива 3) і ГС (рис. 2, крива 5) збігаються. Отже, в спектрах поглинання плівок ГС і композитів спостережено всі смуги компонент (Тс і TCNQ).

При аналізі фотовольтаїчних відгуків плівок Тс, ГС і композитів необхідно врахувати, що в описаній вище методиці експеримента реєструються знаки заряду на фронтальному ІТО-електроді і сумарного заряду вільної поверхні та області просторового заряду (ОПЗ) біля цієї поверхні плівок.

Фотовольтаїчний ефект в плівках Тс залежить від їх товщини і тиску повітря у вимірювальній комірці (рис. 4 і 5). При нормальному атмосферному тиску повітря і освітленні вільної поверхні плівки Тс товщиною 120 нм фронтальна фото-ерс $V_f < 0$ (рис. 4, крива 2) і корелює із спектром поглинання (крива 1). В її спектрі спостережено короткохвильову компоненту давидівського розщеплення 2,441 еВ та вібронні смуги 2,622; 2,833 і 2,970 еВ. Тильна фото-ерс V_r (освітлена поверхня цієї плівки, яка безпосередньо контактує із тильним ІТО-електродом і протилежна до вільної поверхні) змінює знак ($V_r > 0$) в спектральних областях 2,201–2,348 і 2,495–2,927 еВ (крива 4). З від'ємним знаком спостережено смуги 2,422 (компонента давидівського розщеплення) і 3,01 еВ (третя вібронна смуга). Після зниження тиску повітря у вимірю-

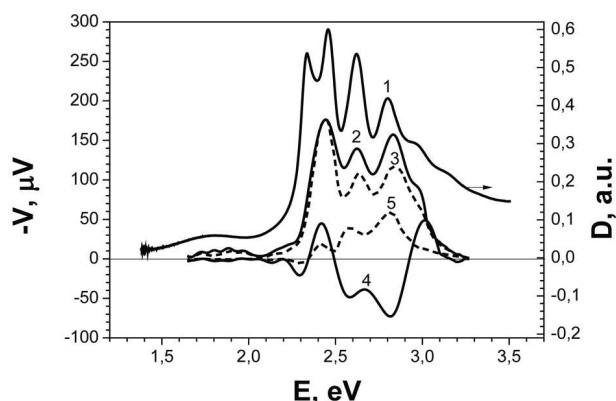


Рис. 4. Спектри фронтальної V_f (криві 2 і 3), тильної V_r (криві 4 і 5) конденсаторної фото-ерс і поглинання (крива 1) плівок Тс товщиною 120 нм. Криві 2 і 4 записано при нормальному атмосферному тиску, а 3 і 5 – тиску повітря 100 Па у вимірювальній комірці

вальній комірці до 100 Па $V_r < 0$ за винятком слабкої смуги 2,300 еВ (крива 5).

У спектрах V_f і V_r плівки Тс товщиною 170 нм спостережено обидві компоненти (рис. 5, криві 2 і 3), а для плівки 200 нм – лише короткохвильову компоненту (криві 4 і 5) давидівського розщеплення. Спектр V_f корелює із спектром поглинання плівки товщиною 170 нм (крива 1). Аналіз спектрів V_f і V_r показав, що пікові величини обох фото-ерс зменшуються із зростанням товщини плівок Тс.

На рис. 6 наведено спектри V_f (криві 2, 3), V_r (криві 4, 5) і поглинання плівок ГС товщиною шарів компонент по 120 нм кожний. В спектрах V_f при нормальному атмосферному тиску (крива 2) і тиску повітря 100 Па (крива 3) проявляються лише короткохвильова компонента давидівського розщеплення Тс при 2,446 еВ та смуги 2,617; 2,823; 2,995 і 3,157 еВ. При цьому, внаслідок пониження тиску повітря у вимірювальній комірці інтенсивності цих смуг зменшуються. В спектрах V_r при нормальному атмосферному тиску (крива 4) і тиску повітря 100 Па (крива 5) проявляються довгохвильова компонента давидівського розщеплення Тс при 2,343 еВ і смуги 2,553; 2,843 і 3,048 еВ. Інтенсивності цих смуг також зменшуються після пониження тиску повітря у вимірювальній комірці.

На рис. 7 наведено спектри V_f (крива 1), V_r (крива 3), і поглинання (крива 2) плівок композитів, а на вставці – спектри V_f (більший сигнал) і V_r

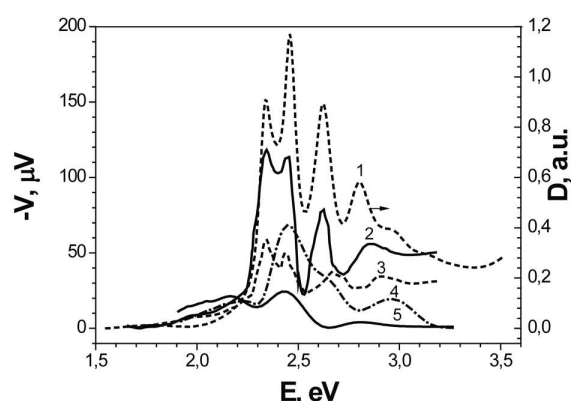


Рис. 5. Спектри фронтальної V_f (криві 2 і 4), тильної V_r (криві 3 і 5) конденсаторної фото-ерс і поглинання (крива 1) плівок Тс різної товщини. Криві 1, 2 і 3 відповідають плівці товщиною 170 нм, а 4 і 5 – товщиною 200 нм

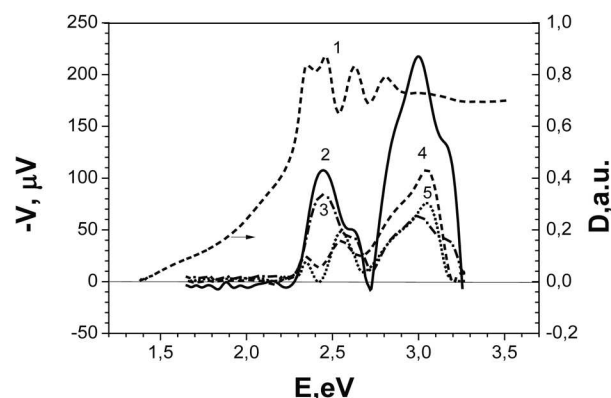


Рис. 6. Спектри фронтальної V_f (криві 2, 3), тильної V_r (криві 4, 5) конденсаторної фото-ерс і поглинання (крива 1) плівок ГС Тс/ТСNQ із товщиною шарів компонент по 120 нм кожний. Криві 2 і 4 записано при нормальному атмосферному тиску, а 3 і 5 – тиску повітря 100 Па у вимірювальній комірці

(менший сигнал) ГС товщиною шарів компонент по 170 нм кожний. У спектрі V_f (крива 1) композитів замість компонент давидівського розщеплення (крива 2) спостережено смуги 2,567 і 2,896 еВ та інтенсивну смугу 2,402 еВ, яка за положенням близька до короткохвильової компоненти розщеплення Тс. Крім того, до цього спектра входять довгохвильові малоінтенсивні смуги 1,737; 1,809; 1,867; 1,951; 2,021 і 2,205 еВ та смуга 2,157 еВ. В спектрі V_r композитів (крива 3) спостережено смугу 2,481 еВ короткохвильової компоненти давидівського розщеплення і смуги 2,656; 2,859 та 3,040 еВ. При цьому, інтенсивності довгохвильових

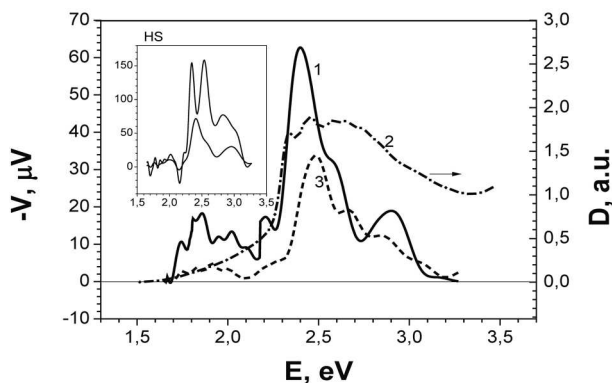


Рис. 7. Спектри фронтальної V_f (крива 1), тильної V_r (крива 3) конденсаторної фото-ерс і поглинання (крива 2) плівок композита TcTCNQ. На вставці наведено спектри V_f (більший сигнал) і V_r (менший сигнал) ГС Tc/TCNQ із товщиною шарів компонент по 170 нм кожний

смуг в області (1,7–2,3) eV менші від таких для V_f . В спектрі V_f ГС (вставка до рис. 7, більший сигнал) спостережено смугу 2,352 eV довгохвильової компоненти давидівського розщеплення Tc, смуги 2,537; 2,828 і 3,052 eV та довгохвильові малоінтенсивні смуги. Крім того, в цьому спектрі спостережено смуги 2,405; 2,590 і 2,961 eV. Спектр V_r ГС складається із смуг 2,405; 2,577 (віброне повторення) і 2,947 eV.

Дослідження фотовольтаїчного відгуку у плівках TCNQ показало, що він дуже малий і сумірний із похибками вимірювань.

4. Обговорення експериментальних результатів

Аналіз спектрів поглинання плівок Tc, TCNQ, ГС і композитів (рис. 2 і 3) показав, що правило адитивності не виконується. Найбільші відхилення (рис. 2, крива 5) від цього правила спостережено в областях максимумів смуг поглинання TCNQ (2,214 eV, димерна смуга) і Tc (2,340 і 2,460 eV, смуги компонент давидівського розщеплення). При цьому, в першому випадку $\Delta D_1 < 0$ і в другому – $\Delta D_1 > 0$. Подібні зміни спостережено в спектрах поглинання композита, де ці молекули взаємодіють в його об'ємі (рис. 3, крива 3). При тому, максимуми смуг поглинання TCNQ^{2-} і першої вібронної смуги Tc в композиті зміщуються bathochromно на 0,044 eV і гипсоchromно на 0,024 eV відносно їх положення при 2,622 eV в плівках ГС

(рис. 3, криві 1 і 2) відповідно. Ці зміни ΔD_1 , величини яких більші за похибки вимірювання, свідчать про донор-акцепторну взаємодію молекул Tc (донор) із близько розташованими до них молекулами TCNQ^0 і TCNQ^- (акцептори електрона) на межі поділу компонент в ГС і в об'ємі композита. В першому випадку утворюються TCNQ^- , а в другому – TCNQ^{2-} . Крім того, доказом донор-акцепторної взаємодії між молекулами Tc і TCNQ є поява смуг 1,737 і 2,021 eV у спектрах V_f і V_r композитів і ГС (рис. 7), які за положенням близькі до смуг 1,67 і 2,06 eV катіон-радикала Tc^+ [34], а також смуги 2,828 і 2,896 eV в спектрах V_f ГС і композита, які належать аніон-радикала TCNQ^- .

Співвідношення між кількістю молекул донора і акцептора електронів (Tc і TCNQ відповідно) для виготовлених нами композитів знайдено за формулою:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{m_1}{m_2} \times \frac{M_2}{M_1}, \quad (1)$$

де N_1 , $m_1 = 13$ мг і $M_1 = 228,29$ г/моль – кількість молекул, маса напilenого Tc і його молярна маса відповідно. Для TCNQ ці величини є такими: N_2 , $m_2 = 10$ мг і $M_2 = 204,19$ г/моль. При цьому, обчислене за формулою (1) співвідношення $N_1 : N_2 = 1,16 : 1,00$.

Отже, в композитах на одну молекулу донора припадає одна молекула акцептора, що є необхідною умовою для виникнення СТ-комплексів в процесі одночасного напilenня у вакуумі Tc і TCNQ. При цьому, ці комплекси можуть створюватись також і в ГС на межі поділу компонент. Існування таких комплексів підтверджується відхиленнями від розглянутого вище правила адитивності для спектрів поглинання ГС і композитів при 2,214, 2,340, 2,460 і 2,677 eV (рис. 2 і 3, криві 5 і 3 відповідно) та появою в цих спектрах смуг катіон-радикала Tc^+ .

Перед аналізом спектрів конденсаторної фотоерс V необхідно розглянути тип електропровідності в плівках Tc, ГС і композитів та оцінити розміри області фотогенерації носіїв заряду в них.

Основними носіями заряду в кристалах і плівках Tc є дірки [1, 4, 32]. Провідність кристалів іон-радикальних солей TCNQ зумовлена переносом електронів вздовж лінійних стосів аніон-радикалів TCNQ^- і дірок вздовж альтернативних стосів катіон-радикалів різної природи [35]. Якщо катіон-

радикалами є лужні метали (K, Cs), то провідність цих солей забезпечується тільки переносом електронів вздовж стосів TCNQ⁻ [36]. Сіль має високу провідність (10² Ом⁻¹·см⁻¹) за умови, що ці стоси створюються тільки аніон-радикалами із однаковою міжмолекулярною відстанню 0,326 нм між ними. Якщо в стосах димери (TCNQ⁻)₂ чергуються із нейтральними молекулами TCNQ⁰, то сіль має низьку провідність (10⁻⁴ Ом⁻¹·см⁻¹). В спектрах поглинання кристалів і пресованих порошків низькопровідних солей проявляються димерні смуги, а у високопровідних солях вони відсутні [37, 38]. Механізми утворення TCNQ⁻, TCNQ⁺ і TCNQ²⁻ в стосах TCNQ описано в [39]. Можна припустити, що в кокристалітах TсTCNQ електрони і дірки переміщуються вздовж молекулярних стосів TCNQ⁻ і Tс⁺ відповідно.

Область фотогенерації нерівноважних носіїв заряду у плівках TCNQ, Tс та їх ГС і композитів можна оцінити за довжиною проникнення світла L_a , яка визначається за формулою:

$$L_a = \frac{d}{D}, \quad (2)$$

де d і D – товщина і оптична густина плівки відповідно.

За даними спектрів поглинання плівок Tс (рис. 4 і 5, криві 1) і формулою (2) одержано такі мінімальні значення L_a для їх товщин 120, 170 і 200 нм: 200, 146 і 144 нм відповідно. Слід зауважити, що спектри поглинання плівки Tс товщиною 200 нм наведено в [4]. Отже, для плівки Tс товщиною 120 нм в спектральній області 1,6–3,5 еВ L_a більша за її товщину d . Таке ж співвідношення між L_a і d характерне також для плівок Tс товщинами 170 і 200 нм, за винятком вузьких спектральних областей біля інтенсивних максимумів 2,344 і 2,461 еВ, де $L_a \leq d$. Це означає, що фотогенерація нерівноважних носіїв заряду в плівках Tс трьох товщин відбувається одночасно як в об'ємі, так і біля їх вільних і тильних поверхонь при фронтальному і тильному освітленнях.

При фронтальному освітленні ГС Tс/TCNQ світло спочатку проходить через шар TCNQ, а потім – через межу поділу компонент і шар Tс. Оцінено L_a/d на основі формули (2) і I/I_0 згідно із законом Бугера–Ламберта, де I і I_0 – інтенсивності пропущеного шаром і падаючого на цей шар світла відповідно. Цю оцінку проведено для максималь-

ного і мінімального поглинання компонент. Для шару TCNQ-компоненти товщиною 120 нм в області його поглинання $L_a/d = 1,9\text{--}2,7$ і $I/I_0 = 0,59\text{--}0,69$, тобто мінімальна глибина проникнення світла L_a більша за товщину шару і на межі поділу мінімальна інтенсивність світла становить 59% від такої, що падає на ГС. При тильному освітленні ГС (світло проходить через шар Tс-компоненти) $L_a/d = (1,7\text{--}4,8)$ і $I/I_0 = (0,56\text{--}0,81)$. Це означає, що фотогенерація нерівноважних носіїв заряду відбувається у всьому об'ємі ГС незалежно від напрямку освітлення.

Висловлено припущення [4], що в плівках Tс V_f і V_r є алгебраїчними сумами трьох фото-ерс V_D , V_b і V_t . Фото-ерс Дембера V_D зумовлена дифузійною нерівноважних дірок до неосвітленої поверхні плівки. Її величину можна оцінити за формулою [40]:

$$V_D = \frac{kT}{q} \alpha d, \quad (3)$$

де k – стала Больцмана; T – абсолютна температура; q – заряд електрона; α – коефіцієнт поглинання; d – товщина плівки. Із формули (3) випливає, що спектр V_D корелює із спектром поглинання плівки, а її величина збільшується із зростанням d .

Бар'єрна фото-ерс V_b зумовлена вигином енергетичних зон біля поверхні плівки, а поверхнева фото-ерс V_t визначається знаком і величиною заряду, захопленого поверхневими станами плівки. Необхідно зауважити, що на вигин енергетичних зон впливає заряд на поверхні плівки Tс. Тому в подальшому під поверхнево-бар'єрною фото-ерс V_s (фронтальною або тильною) будемо розуміти результуючу компонент V_b і V_t .

Встановлено [41], що в плівках Tс вигин зон біля вільної поверхні запірний для нерівноважних дірок. При цьому, величина цього вигину зменшується із зростанням інтенсивності підсвітки H і він може стати антизапирним при великих H . Висловлено припущення, що ці зміни зумовлені утворенням тетраоксотетрацена (ТОТ) і слабких СТ-комплексів Tс–ТОТ або Tс–O₂.

В нашій роботі встановлено, що $V_f < 0$ на освітленій поверхні. Це означає, що знаки V_{sf} і V_{Df} збігаються. Крім того, V_f зменшується із збільшенням d (рис. 4, крива 2 і рис. 5, криві 2 і 4). Це свідчить про те, що $V_{Df} \ll V_{sf}$ і зміни V_f зумовлені зменшенням величини V_{sf} внаслідок зміни мор-

фології вільної поверхні і зменшення поверхневого заряду при зростанні d плівок Тс.

Робота виходу електрона для ІТО, становить 4,5–4,7 еВ [42], а для кристала Тс–5,31 еВ [32]. Це означає, що біля тильного ІТО-електрода вигин енергетичних зон плівок Тс заірний для дірок. Біля цього електрода нерівноважні дірки рекомбінують із електронами зовнішньої дільниці кола і фронтальний ІТО-електрод заряджається позитивно при освітленні вільної поверхні плівки Тс. Оскільки знаки V_f і V_r плівок Тс переважно від’ємні, то це свідчить про те, що основний внесок в них дає V_{sf} .

Зміну знака фотоструму спостережено в кристалах [2] і товстих плівках Тс товщиною 1,6 мкм [43]. В [43] цю аномалію пояснено на основі рівняння переносу [1] і зроблено висновок про те, що в плівках Тс існує або дуже велика швидкість поверхневої рекомбінації нерівноважних носіїв заряду, або екситони анігілюють в основному всередині об’єму, а не на поверхні цих плівок. При цьому, полярність фотовольтаїчного струму визначається типом носіїв заряду і напрямом їх руху.

У нашій роботі зміну знака V_r спостережено при тиску повітря у вимірювальній комірці 10^5 Па лише для плівки Тс найменшої товщини 120 нм (рис. 4, крива 4). Цей спектр суттєво змінюється після зменшення тиску повітря в комірці до 10^2 Па (рис. 4, крива 5). Можна припустити, що зміна знака V_r в найтонших плівках зумовлена утворенням СТ-комплексів молекул Тс із киснем, що узгоджується із [41] і підтверджується існуванням слабкої смуги 1,799 еВ Tc^+ в спектрах поглинання (рис. 4, крива 1). У випадку більш товстої плівки Тс відсутність цієї смуги (рис. 5, крива 1) свідчить про малу кількість СТ-комплексів, і зміну знака в них не спостережено. Аналіз наших і наведених вище літературних даних [2, 43] показує, що немає єдиного підходу в поясненні природи зміни знака в тонких плівках Тс. Вивчення цієї аномалії буде предметом наступних досліджень.

Оскільки Тс і TCNQ є напівпровідниками p - і n -типу, то на межі поділу компонент ГС утворюється подвійний електричний шар із електронів і дірок біля поверхонь Тс і TCNQ відповідно. Електричне поле цього гетеропереходу (ГП) зумовлює дрейф нерівноважних дірок і електронів до тильного ІТО-електрода і вільної поверхні шару TCNQ відповідно.

Найбільші пікові значення V_f і V_r в ГС із товщинами компонент по 120 нм спостережено при енергії фотонів 2,995 і 2,823 еВ (рис. 6, криві 2 і 4). Значення 2,995 еВ близьке до величини ширини забороненої зони Тс і енергії першого електронного переходу молекули $TCNQ^0$, тобто при $E \geq 2,995$ еВ внесок у V_f і V_r в ГС дають нерівноважні носії зарядів обох знаків. При цьому, електрони генеруються світлом в парах обох компонент. Значення енергії фотонів 2,823 і 2,843 еВ у спектрах V_f і V_r близькі до енергії першого електронного переходу $TCNQ^-$ [4, 18, 39]. В ГС аніон-радикали $TCNQ^-$ можуть утворюватись як в об’ємі шару TCNQ, так і біля межі поділу компонент (рис. 6, криві 3 і 5). Зниження тиску повітря в комірці до 10^2 Па зумовлює зменшення величин V_f і V_r для ГС, як і у випадку плівок Тс (рис. 4, криві 3 і 5), що свідчить про наявність в цих ГС СТ-комплексів Тс із киснем.

Спектри V_f і V_r ГС з товщинами шарів компонент по 170 нм кожний (вставка до рис. 7) відрізняються розподілом пікових інтенсивностей смуг від таких з товщинами 120 нм (рис. 6). У спектрі V_f ГС з більшими товщинами компонент смуга 2,828 еВ може бути зумовлена $TCNQ^-$ і максимальні пікові інтенсивності мають смуги 2,352 і 2,537 еВ, а у спектрі V_r – 2,405 еВ. При цьому, спостережено довгохвильові смуги, серед яких слід виділити смуги 1,989 і 2,216 еВ, що за положенням близькі до димерних смуг поглинання $TCNQ^-$ (рис. 2, крива 3) і смугу 2,155 еВ протилежного знака. Для ГС (вставка до рис. 7) при фронтальному освітленні $L_a/d = (0,9-2,0)$ і $I/I_0 = (0,33-0,61)$, а при тильному освітленні ці значення становлять $(0,88-3,4)$ і $(0,32-0,74)$. Це означає, що лише для фотонів з енергіями 2,216 і 2,461 еВ L_a менша за товщину шару компоненти TCNQ і Тс при фронтальному і тильному освітленнях відповідно. При цьому, мінімальна відносна інтенсивність світла на межі розподілу компонент становить 32%, тобто фотогенерація нерівноважних носіїв заряду відбувається у всьому об’ємі цих ГС незалежно від прямого освітлення.

Встановлено, що в ГС вільна поверхня плівки TCNQ заряджена від’ємно при фронтальному освітленні. Це означає, що нерівноважні електрони під дією електричного поля ГП дрейфують до поверхні плівки TCNQ, а нерівноважні дірки – до тильного ІТО-електрода. Можна припустити, що

фронтальний і тильний фотовідгуки ГС зумовлені в основному фото-ерс V_H ГП.

В спектрах V_f і V_r композита (рис. 7, криві 1 і 3) інтенсивності довгохвильових смуг збільшуються порівняно із такими для ГС (рис. 7, вставка). При цьому, зміну знака в цих спектрах не спостережено і максимальні пікові інтенсивності мають смуги 2,402 і 2,481 еВ в спектрах V_f і V_r відповідно. Внесок у спектри V_f і V_r ГС і композитів дають також СТ-комплекси Тс із TCNQ. Про це свідчать також смуги 1,67 і 2,06 еВ Тс⁺ (рис. 7). В спектрах V_f і V_r композитів інтенсивність цих смуг більша порівняно із такими для ГС, тобто в композитах цих комплексів більше, що є необхідною умовою для створення кокристалів ТсTCNQ.

5. Висновки

Встановлено, що напорошені на скляні підкладки у вакуумі 6,5 мПа плівки Тс, ГС і композитів ТсTCNQ є полікристалічними. Лінійні розміри кристалітів в цих плівках не перевищують 1 мкм. Зміни структури плівок TCNQ в ГС порівняно із такими на скляних підкладках зумовлені впливом молекул нижнього шару Тс.

Найбільші зміни ΔD_1 в спектрах поглинання ГС і композитів порівняно із таким для суми поглинання компонент спостережено в областях димерних смуг TCNQ 2,214 еВ ($\Delta D_1 < 0$) і всіх смуг Тс ($\Delta D_1 > 0$). Ці зміни свідчать про утворення на межі розподілу ГС і в об'ємі композитів СТ-комплексів (charge transfer complexes) між молекулами Тс (донор) і TCNQ (акцептор електронів). Встановлено, що фоточутливість плівок TCNQ незначна і сумірна із похибками вимірювання. Спектри фотовольтаїчних відгуків плівок ГС і композитів ТсTCNQ при їх фронтальному і тильному освітленні спостережено в області поглинання плівок Тс.

Більші інтенсивності смуг 1,737 і 2,021 еВ катіон-радикала Тс⁺ в спектрах V_f і V_r композитів порівняно із такими для ГС та смуги 2,828 і 2,896 еВ аніон-радикала TCNQ⁻ свідчать про утворення кокристалітів ТсTCNQ в об'ємі композитів при одночасному напорошенні у вакуумі компонент Тс і TCNQ.

Роботу виконано в рамках теми НАН України №14В/186.

1. N. Geacintov, M. Pope, H. Kallman. Photogeneration of Charge Carriers in Tetracene. *J. Chem. Phys.* **45**, 2639 (1966).
2. P.J. Reucroft, P.L. Kronick, E.E. Hillman. Photovoltaic effects in tetracene crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **6**, 247 (1969).
3. M. Campione, D. Braga, L. Raimondo, M. Moret, A. Sassella, S. Binetti, M. Acciarri. The photovoltaic response of intrinsic organic semiconductor single crystals. *Open Appl. Phys. J.* **3**, 17 (2010).
4. M.P. Gorishnyi, A.B. Verbitsky. Structural, optical, and photovoltaic properties of tetracene thin films. *Ukr. J. Phys.* **6** (1), 50 (2016).
5. C.-W. Chu, Y. Shao, V. Shrotriua, Y. Yang. Efficient photovoltaic energy conversion in tetracene-C₆₀ based heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 243506 (2005).
6. Y. Shao, S. Sista, C.-W. Chu, D. Sievers, Y. Yang. Enhancement of tetracene photovoltaic devices with heat treatment. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 103501 (2007).
7. R.-J. Tseng, R. Chan, V.C. Tung, Y. Yang. Anisotropy in organic single-crystal photovoltaic characteristics. *Adv. Mater.* **20**, 435 (2008).
8. J.-M. Choi, J. Lee, D.K. Hwang, J.H. Kim, S. Im, E. Kim. Comparative study of the photoresponse from tetracene-based and pentacene-based thin-film transistors. *J. Appl. Phys. Lett.* **88**, 043508 (2006).
9. Y. Xia, V. Kalinari, C.D. Frisbie, N.K. Oh, J.A. Rogers. Tetracene air-gap single-crystal field-effect transistors. *J. Appl. Phys. Lett.* **90**, 162106 (2007).
10. R. Sarma, D. Saikia. Study of tetracene thin film transistors using La₂O₃ as gate insulator. *Indian J. Pure & Appl. Phys.* **47**, 876 (2009).
11. M.M. Islam. Self-assemble monolayer dependent field effect transistors performance based on tetracene single-crystal. *J. Bangladesh Chem. Soc.* **25** (2), 194 (2012).
12. A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, H. von Seggern. Light-emitting field-effect transistor based on a tetracene thin film. *Phys. Rev. Lett.* **91** (15), 157406 (2003).
13. J. Renynaert, D. Cheyens, D. Janssen, R. Müller, V.I. Arkhipov, J. Genoe, G. Borghs, P. Heremans. Ambipolar injection in a submicron-channel light-emitting tetracene transistor with distinct source and drain contacts. *J. Appl. Phys.* **97**, 114501 (2005).
14. Y. Ohshima, H. Satou, N. Hirako, H. Kohn, T. Manaka, M. Iwamoto. Direct observation of carrier behavior leading to electroluminescence in tetracene field-effect transistor. *Jap. J. Appl. Phys.* **50**, 04Dk14 (2011).
15. D.S. Acker, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, L.R. Melbv, R.E. Benson, W.E. Mochel. 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane and its electrically conducting anion-radical derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6408 (1960).

16. J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein. Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948 (1973).
17. H.T. Jonkman, J. Kommandeur. The UV spectra and their calculation of TCNQ and its mono- and di-valent anion. *Chem. Phys. Lett.* **15** (4), 496 (1972).
18. M.P. Gorishnyi. Electron energy structure of the tetracyanoquinodimethane molecule in the neutral and anion-radical states. *Ukr. J. Phys.* **49** (12), 1158 (2004).
19. K. Kojima, A. Maeda, M. Ieda. Electrical properties of TCNQ evaporated thin films. In: *Proceedings of the 3rd International Conference on Tokyo*, **1**, 185 (1991).
20. T. Oyamada, H. Tanaka, K. Matsushide, H. Sasabe, Ch. Adachi. Switching effect in Cu:TCNQ charge transfer-complex thin films by vacuum codeposition. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1252 (2003).
21. X.-L. Mo, G.-R. Chen, Q.-J. Cai, Zh.-Y. Fan, H.-H. Xu, Y. Yao, J. Yang, H.-H. Gu, Zh.-Y. Hua. Preparation and electrical/optical bistable property of potassium tetracyanoquinodimethane thin films. *Thin Solid Films* **436**, 259 (2003).
22. Z. Fan, X. Mo, C. Lou, Y. Yao, D. Wang, G. Chen, J.G. Lu. Structures and electrical properties of Ag-tetracyanoquinodimethane organometallic nanowires. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **4** (2), 238 (2005).
23. K. Xiao, I.N. Ivanov, A.A. Puretzky, Z. Liu, D.B. Geohegan. Directed integration of tetracyanoquinodimethane-Cu organic nanowires into prefabricated device architectures. *Adv. Mater.* **18**, 2184 (2006).
24. M.P. Gorishnyi, O.V. Kovalchuk, T.N. Kovalchuk, A.B. Verbitsky, V.E. Vovk. Optical and photoelectric properties of heterostructures of fullerene C₆₀ with phthalocyanines and tetracyanoquinodimethane (TCNQ). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **535** (1), 49 (2011).
25. H. Gao, Z. Xue, Q. Wu. Chin. Electrical phenomena of C-tetracyanoquinodimethane thin films. *Phys. Lett.* **11** (12), 766 (1994).
26. T. Sumimoto, M. Tisuka, S. Kunivoshi, K. Kudo, K. Tanaka, Y.H. Yu. In-situ field effect measurements of copper phthalocyanine films doped with acceptor molecule. *J. Korean Phys. Soc.* **31** (3), 522 (1997).
27. R. Ishikawa, M. Baudo, Y. Morimoto, A. Sandhu. Doping graphene films via chemically mediated charge transfer. *Nanoscale Research Lett.* **6**, 111 (2011).
28. A.J.C. Buurma, O.D. Jurchescu, I. Shokaryev, J. Baas, A. Meetsma, G.A. de Wijs, R.A. de Groot, T.T.M. Palstra. Crystal growth, structure, and electronic band structure of tetracene-TCNQ. *J. Chem. Phys. C* **111** (8), 3486 (2007).
29. I. Shokaryev, A.J.C. Buurma, O.D. Jurchescu, M.A. Uijtewaal, G.A. de Wijs, T.T.M. Palstra, R.A. de Groot. Electronic band structure of tetracene-TCNQ and perylene-TCNQ compounds. *J. Chem. Phys. A* **112** (11), 2497 (2008).
30. P. Hu, H. Li, Y. Li, Ch. Kloc. Single-crystal growth, structures, charge transfer and transport properties of anthracene-F₄TCNQ and tetracene-F₄TCNQ charge-transfer compounds. *Cryst. Eng. Comm.* **19**, 618 (2017).
31. M. Sakai, M. Iizuka, M. Nakamura, K. Kudo. Fabrication and electrical characterization of tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane molecular wires. *Jap. J. Appl. Phys.* **42** (4B), 2488 (2003).
32. Э.А. Силиньш, М.В. Курик, В. Чапек. *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: Явления локализации и поляризации* (Зинатне, 1988).
33. R.H. Boyd, W.D. Philips. Solution dimerization of the tetracyanoquinodimethane ion radical. *J. Chem. Phys.* **43** (9), 2927 (1965).
34. М.П. Горишний. Электронная структура тетрагетероциана и фотоэлектрические свойства гетероструктур на его основе. Автореф. канд. диссертации (Львов, 1990).
35. H. Kuroda, S. Hiroma, H. Akamatu. Polarized absorption spectra of single crystals of ion radical salts. I. Molecular compounds of 7,7,8,8-Tetracyano-*p*-quinodimethane with *N, N, N', N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine and *N, N*-dimethyl-*p*-phenylenediamine. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 2855 (1968).
36. S. Hiroma, H. Kuroda, H. Akamatu. Semiconductivity and photoconductivity of TCNQ crystal. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 974 (1971).
37. Y. Iida. Electronic spectra of crystalline TCNQ anion radical salts. I. Simple salts. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 71 (1969).
38. Y. Iida. Electronic spectra of crystalline TCNQ anion radical salts. II. Complex salts. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 637 (1969).
39. L. Ma, P. Hu, H. Jang, C. Kloc, H. Sun, C. Soci, A.A. Voityuk, M.E. Michel-Beyerle, G.G. Gurzadyan. Single photon triggered dianion formation in TCNQ and F₄TCNQ crystals. *Sci. Rep.* **6**, 28510 (2016).
40. M.P. Gorishnyi. Photoeffect in polythiopentacene films and influence of permanent illumination on it. *Ukr. J. Phys.* **52** (12), 1154 (2007).
41. Я.И. Верцимаха, Ю.М. Лопаткин. Влияние фотооблучения на фотоэлектрические свойства пленок тетрацена. *Фундаментальные основы оптической памяти и среды* № 15, 49 (1984).
42. R. Schlaf, H. Murata, Z.H. Kafafi. Work function measurements on indium tin oxide films. *J. Elec. Spectroscopy and Related Phenomena* **120**, 149 (2001).
43. P.H. Fang, A. Golubovic, N.A. Dimond. Photovoltaic current anomaly in naphthacene. *Jap. J. Appl. Phys.* **11** (9), 1298 (1972).

Одержано 28.06.17

M.P. Gorishnyi, A.B. Verbitsky

DONOR-ACCEPTOR INTERACTION IN FILMS
OF TETRACENE–TETRACYANOQUINODIMETHANE
HETEROSTRUCTURES AND COMPOSITES

S u m m a r y

The structures and the absorption and photovoltaic spectra of thin films of tetracene (TC) and tetracyanoquinodimethane (TCNQ), as well as the films of their heterostructures (TC/TCNQ) and composites (TC + TCNQ), have been studied. The heterostructures and composites are obtained by the thermal sputtering of the components – successively or simultaneously, respectively – in vacuum. The photovoltaic spectra were measured, by using the condenser method. It is found for the first time that the largest changes ΔD_1 in the

TC/TCNQ and TC + TCNQ absorption spectra with respect to the sum of the absorption spectra of the components are observed in the intervals of TCNQ dimeric bands at 2.214 eV ($\Delta D_1 < 0$) and in all TC bands ($\Delta D_1 > 0$). Those changes testify to the formation of charge transfer complexes between the TC (the electron donor) and TCNQ (the electron acceptor) molecules at the interfaces in the TC/TCNQ heterostructures and in the bulk of TC + TCNQ composites, which is also confirmed by the appearance of TC⁺- and TCNQ⁻-bands in the photovoltaic spectra of both the heterostructure and composite films. This result is important for a deeper understanding of the operating mechanisms in various potentially imaginable devices based on those heterostructures and composites (solar cells, field-effect transistors, and light-emitting diodes).