

ОРГАНИЧЕСКИЕ ФОТОДИОДЫ НА ОСНОВЕ ХЛОПКОВЫХ ВОЛОКОН / ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА

Ж.Ж.Хамдамов[□], А.С.Закиров, А.Т.Мамадалимов

НИИ физики полупроводников и микроэлектроники при НУУз, Ташкент, Узбекистан
[□]e-mail: jonibek.uzmu@mail.ru

Аннотация. В этой статье мы сообщаем об исследованиях оптических и электрических свойств волокон чистого хлопка (ХВ), с предварительно модифицированными химическим путем поверхности и морфологией образцов и покрытых полимером поли- [2-метокси-5-(2-этилгексилокси) -1,4-фениленвинилен] (МЕН-PPV), с использованием метода простого погружения. Эффективность люминесценции белого света хлопковых волокон, покрытых полимером МЕН-PPV, выросла и стала намного интенсивней по сравнению с люминесценцией непокрытых волокон и в структуре люминесценции наблюдались полосы синего, зелёного и красного цвета. Вольт-амперная характеристика сэндвич-устройств, состоящих из последовательных слоев ИТО (стекла, покрытого оксидом олова, легированного индием) -PEDOT-PSS (Poly (3,4-этилендиокситиофен) -Poly (стиролсульфонат)-ХВ/МЕН-PPV-Ag, показали, что при освещении светом, ток увеличивался как в прямом, так и в обратном смещении, что указывает на то, что параметры фотоответа для гетероперехода лучше, чем для одного композита.

Ключевые слова: Волокна чистого хлопка (ХВ), композит МЕН-PPV, устройство сэндвич-типа, PPV проводящий полимер, перенос электронов, гетеропереходные фотодиоды, гетеро-структуры.

ORGANIC PHOTODIODES ON THE BASIS OF COTTON FIBER/POLYMER COMPOSITE

J.J.Hamdakov[□], A.S. Zakirov, A.T.Mamadlimov

Institute of Semiconductor Physics and Microelectronics at the NUUz, Tashkent, Uzbekistan,
[□]e-mail: jonibek.uzmu@mail.ru

Abstract. In this paper, we report a study on the optical and the electrical properties of pure cotton fibers (CF) from chemically surface- and morphology-modified samples coated with poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)- 1,4-phenylenovinylene] (MEH-PPV) polymer by using a dip-coating method. The efficiency of white light luminescence of cotton fibers coated with meh- MEH-PPV polymer increased and became much more intense in comparison with the luminescence of uncoated fibers and blue, green and red stripes were observed in the luminescence structure. The current-voltage characteristic of sandwich-type devices consisting of successive layers of ITO (Indium doped tin oxide coated glass)-PEDOT-PSS (Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrenesulfonate)-CF/MEH-PPV-Ag showed that up on light illumination, the current increased in both the forward and the reverse bias

conditions which suggest that the photo response parameters for the heterojunction are better than they are for the composite alone.

Key words: *pure cotton fibers (CF), composite MEN-PP, sandwich-type, MEN-PPV conductive polymer, electron transport, heterojunction photodiodes, heterostructures.*

Натуральные хлопковые волокна (ХВ) представляют собой интересную альтернативу неорганическим аналогам, используемых в качестве усиливающих агентов

при приготовлении композиционных материалов, из-за их хороших механических свойств, низкой стоимости, повсеместной доступности в самых разных формах и пригодности для повторного использования [1]. Покрытие на материалы из хлопка проводящих полимеров, одно из перспективных направлений для получения композитных материалов, широко разрабатывается в последние годы. Эти композиционные материалы имеют хорошую перспективу во многих практических областях. Ряд полимер покрытые материалы преимущественно используется для создания светоизлучающих слоев или хорошо поглощающих слоев для создания органических фотоэлементов [2-6].

Эффективность коэффициента преобразования солнечных элементов на основе проводящих полимеров остается на сегодняшний день невысоким, из-за ограничений в параметрах используемого материала и не оптимальности их свойств. Поэтому, представляет большой интерес изучение оптических и проводящих свойств, хлопково-волоконных композитных материалов, покрытым с PPV проводящим полимером.

В данной работе применен метод простого погружения ХВ в поли-[2-метокси-5-(2-этилгексилокси) -1,4-фениленвинил] MEN-PPV- раствор для покрытия этим полимером различных поверхностно-модифицированных хлопковых волокон.

Этот метод обеспечивает быстрый, простой, надежный, мало затратный и легко масштабируемый процесс для покрытия проводящего полимера на текстильный материал и напоминает процесс “слой-слой”-сборки, ранее использованный в [7]. Полученный композит MEN-PPV/хлопковые волокна показал электрическую и фотопроводимость, а также некоторые функциональные свойства, вызванные физической модификацией поверхности хлопковых волокон.

Для удаления примесей и нецеллюлозных компонентов, которые имеются на поверхности хлопкового волокна предварительно обрабатывали в водном растворе NaOH:

-очищающая обработка (2% NaOH, pH = 11,5, t = 90 мин, T = 95 °C, удаление нецеллюлозных соединений, структура целлюлозы остается неизменной - целлюлоза I) (образец S1);

-мерсеризация (20% NaOH, pH = 13, t = 120 с, T ≤ 15 °C, структура целлюлозы изменяется - целлюлоза II) (S2).

Таким образом, первоначально инертная поверхность целлюлозного волокна становится «активированной», и целлюлозные вещества становятся способными выступить в качестве каркасов для дальнейшей модификации неорганическими, а также

молекулярными гостевыми материалами. Каждый тип образцов хлопка (6 мг) погружали в растворы МЕН-PPV в безводном хлороформе при комнатной температуре в течение 5 мин и высушивали. Образцы S1 (раствор полимера 3 мг / мл) и S2 (6 мг / мл) были изготовлены на кварцевом стекле из нескольких тысяч параллельно сложенных ХВ длиной 10мм.

Для сравнения результатов были изготовлены контрольные образцы. В виде контрольных образцов были взяты ничем необработанные, немодифицированные хлопковые волокна, также размещенные на кварцевом стекле, покрытые МЕН-PPV полимером. Перед измерениями все образцы отжигались в течение 30 мин при 80 °С для удаления излишнего раствора и стабилизации покрытого материала.

Морфология образцов изучалась с использованием сканирующего электронного микроскопа (XL-30 PHILIPS). Для получения различных мощностей лазера были использованы соответствующие нейтральные светофильтры. Вольтамперные характеристики (ВАХ) измерялись на структурах ИТО-PEDOT-PSS-ХВ/МЕН-PPV-Ag сэндвичного типа с использованием анализатора полупроводниковых параметров электрометра Keithley 617 при комнатных условиях и в темноте.

На рисунке 1 показан типичный стационарный спектр ФЛ предварительно обработанных, не покрытых полимером образцов S1 и S2. Фотолюминесценция образца S1 охватывает спектральный диапазон от 340 до 600 нм и проявляет пик интенсивности при 411 нм. Однако его интенсивность излучения ниже по сравнению с S2. Для образца S2 наблюдается относительно узкий по ширине спектр ФЛ, с пиком интенсивности на 411 нм. В отличие от образцов S1 для образцов S2 спектрально разложенные пики интенсивности различаются и состоят из четырех Гауссовских компонентов при ~321, ~411, ~427, и ~481 нм, соответственно.

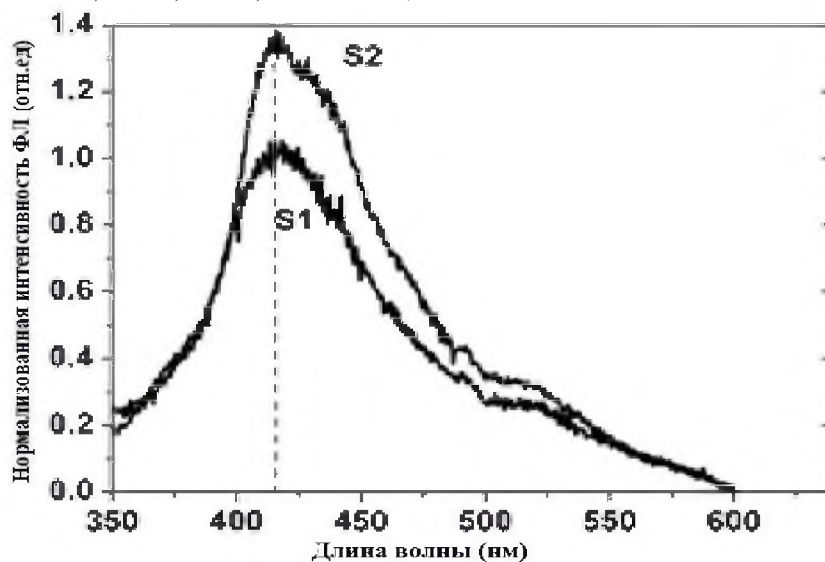


Рис.1. Нормализованные спектральные интенсивности ФЛ для образцов S1 и S2, нормированные на спектральную интенсивность для образца S1

Хотя значения трех пиков интенсивности показывают почти одинаковые величины, обнаружено значительное расхождение в количестве компонентов и форме

ФЛ для двух исследованных образцов. Появление дополнительного пика интенсивности при 427 нм для образцов S2 говорит об увеличении размера аморфной составляющей структуры и объясняется разрывом между- или внутри-молекулярных водородных связей в целлюлозной цепочке. Дефекты и их кластеры являются эффективными центрами фотолюминесценции, и интенсивность эмиссии в таких условиях определяется с плотностью дефектных состояний. С этой точки зрения, наблюдаемое увеличение ФЛ интенсивности образцов S2 может быть отнесено к увеличению концентрации таких разупорядоченных фрагментов, которые возникают при трансформации части СI-кристаллической структуры, к части СII- кристаллической структуры, которая очень часто является причиной при мерсеризации ХВ.

Поверхности не покрытых оболочкой и с покрытием МЕН-PPV на стадиях обработки хлопковых волокон были выявлены SEM (микроскопом), и результат показан на рисунке 2. Покрытые волокна имеют очень однородный пленочный плотный слой тогда как, поверхность непокрытого исходного ХВ остается шероховатой, что хорошо видно из рис.2 (а). Как правило, каждое отдельное волокно покрывалось непрерывной пленкой полимера с хорошим качеством (рис.2 (б)). Хорошее качество покрытия отражает высокое сродство между проводящим полимером МЕН-PPV и ХВ. Это сродство может возникнуть в результате специфических взаимодействий, таких как, водородное связывание между свободными группами-ОН на ХВ и углеродными атомами С=C с двойной связью в виниленовой группе на МЕН-PPV.

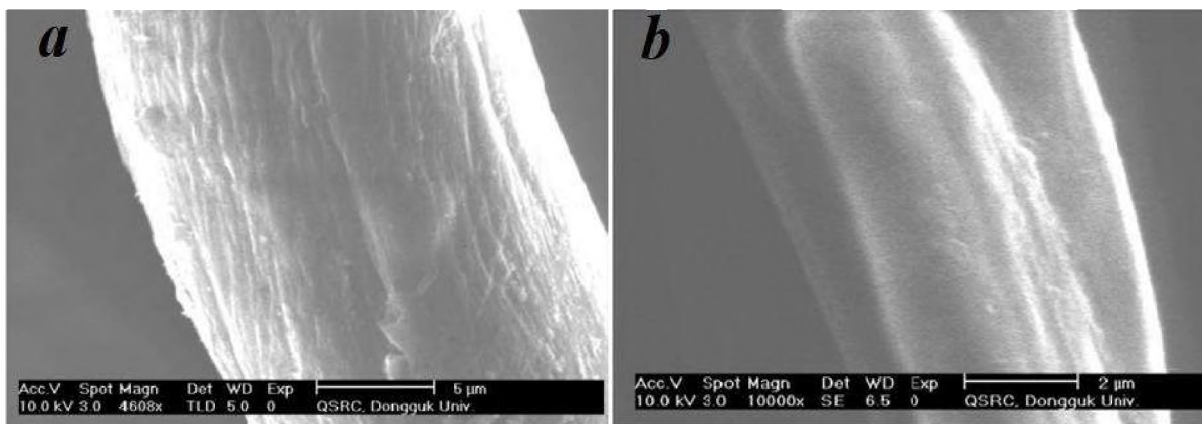


Рис.2. СЭМ-изображение (а) нетронутого и (б) хлопкового волокна, покрытого МЕН-PPV

Как показано на рис. 3, спектр ФЛ композиционного материала хлопкового волокна, покрытого МЕН-PPV, достаточно широкий, охватывающий весь видимый диапазон от 350 до 700 нм с четырьмя разрешенными пиками, расположенными около ~427, 516, 604 и 635 нм, соответственно. Пик на 427 нм был обусловлен эмиссией самого ХВ, а пики интенсивностей при 516, 604 и 635 нм исходят из покрытого полимера МЕН-PPV, соответственно [8].

Для сравнения был также исследован спектр ФЛ исходного МЕН-PPV и был получен аналогичный спектр ФЛ, за исключением пиков ХВ (рис. 3, вставка).

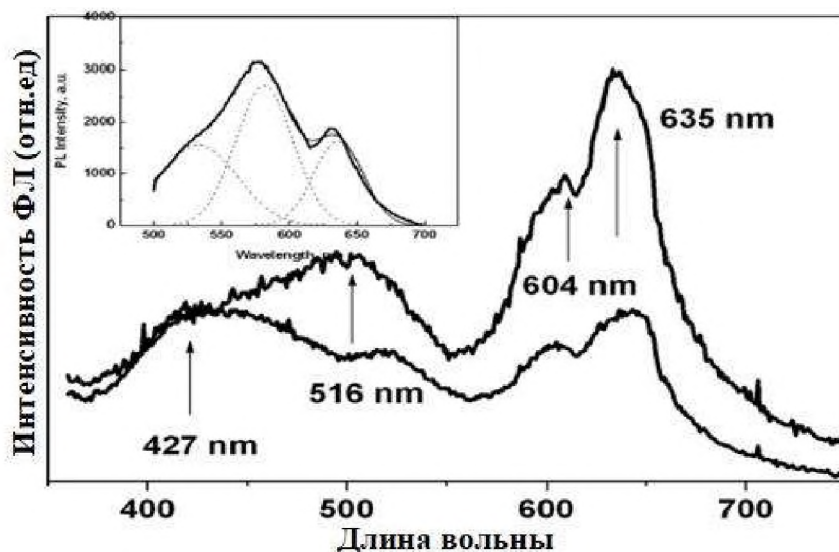


Рис.3. Спектры ФЛ бело-светоизлучающих композитных образцов S1 и S2. Вставка: спектр ФЛ первозданного MEH-PPV на подложке из кварцевого стекла.

Согласно этому результату можно заключить, что простое погружение ХВ в раствор для покрытия проводящего полимера является безопасным методом и не приводит к существенному повреждению структуры MEH-PPV. Образование комплексов кислородсодержащих мостиков, таких как $-C-O-$, возможно, также увеличивает адгезию поверхности и создает новый полимерный слой с укороченной длиной конъюгации, сформированной на границе раздела MEH-PPV/ХВ. Комплексы, образованные путем химического связывания, могут облегчить перенос заряда из ХВ в слой эмиссионного полимера. Измеренный темновой ток ХВ / MEH-PPV композита почти линейно увеличивался до 0,3 мкА по мере увеличения смещения от 0 до 100 В. Для стимуляции фотоответа были использованы светодиоды с разными энергиями длины волны излучения.

Композитные образцы показывают существенное усиливающее фотовозбуждение в широкой области спектра- от ближнего инфракрасного до ультрафиолетового региона. Наблюдения ясно показали сверхбыстрый обратимый метастабильный фотоиндуцированный перенос электронов из проводящего полимера на ХВ в твердых пленках. Используя этот молекулярный эффект на границе между бислоями, состоящими из ХВ и MEH-PPV, мы разработали гетеропереходные фотодиоды. Образцы состоят из ХВ, покрытого слоями MEH-PPV толщиной 1-2 мкм, зажатого между контактами ITO / PEDOT-PSS и Ag.

Результаты ВАХ, измеренные в темноте и при освещении, показывают, что при освещении диода ток возрастает при обоих, прямом и обратном, направлениях приложенного напряжения (Рис.4), что дает весьма похожий результат с ранее опубликованными сообщениями [9,10]. Возрастание тока при освещении в обратном направлении больше, чем в прямом смещении, что является характерным для фотодиодов.

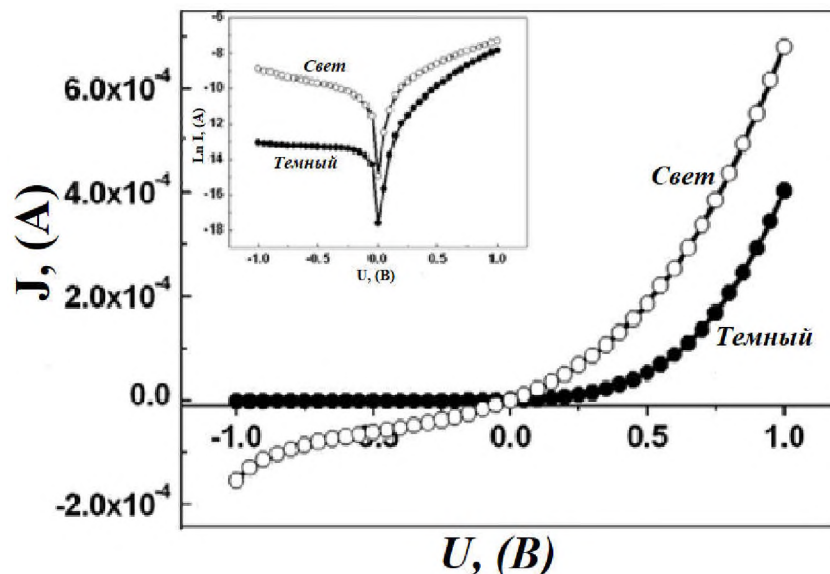


Рис.4. ВАХ структуры ITO-PEDOT-PSS-XB/MEN-PPV-Ag, измеренные в темноте и при освещении. На вставке, полулогарифмические зависимости этих же ВАХ, измеренные в комнатных условиях.

Созданная гетероструктура может обратимо принимать состояния «включения» и «выключения» при включении или выключении освещения, соответственно, с соотношением тока вкл.\выкл., равным 55 при -1В приложенного напряжения.

Для сравнения, сам композит XB/MEN-PPV без создания гетероструктуры, также показывает аналогичное состояние при освещении светом и при этом соотношение вкл.\выкл. примерно равно 16 при 50 В приложенного напряжения. Из этого следует, что параметры fotocувствительности более высокого для гетероструктуры, чем для самого композита. И fotocувствительностью созданных диодов можно управлять с помощью фотоиндуцированных изменений в электронных свойствах гетероструктуры на границе металл-полупроводник.

Таким образом, были исследованы оптические и электрические свойства исходного чистого XB, предварительно поверхностно-модифицированного химическим путем и покрытого проводящим полимером MEN-PPV. Как описано выше, получены обладающие fotocувствительностью MEN-PPV модифицированные XB, предложены простые и функциональные решения для носимых электронных приборов и так называемых «умных текстильных материалов». Результаты показывают не только ясную картину о fotocувствительных свойствах полученных материалов, но также демонстрируют потенциал для разработки очень дешевых фотоприемников для регистрации фотонов в УФ и видимой области спектра на одной и тоже гетероструктуре. Такие проводящие нитки могут найти применения в широких областях как, носимая и гибкая электроника, в выработке солнечной электрической энергии и биомедицинской индустрии.

Литература

1. Becheri, M. Durr, P. Lo Nostro and P. Baglioni, J.Nanopart. Res. 10, 679 (2008).

2. X. Liu, H. Chang, Y. Li, W. T. S. Huck and Z. Zheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2, 529 (2010).
3. K. Jiang, Q. Li and S. Fan, *Nature* 419, 801 (2002).
4. M. Zhang, K. R. Atkinson and R. H. Baughman, *Science* 306, 1358 (2004).
5. S. Coyle, Y. Wu, K. Lau, D. De Rossi, G. Wallace and D. Diamond, *MRS Bull.* 32, 434 (2007).
6. M. Maccioni, E. Orgiu, P. Cosseddu, S. Locci and A. Bonfiglio, *Appl. Phys. Lett.* 89, 143515 (2006).
7. S. Shim, W. Chen, C. Doty, C. Xu and N. A. Kotov, *Nano Lett.* 8, 4251 (2008).
8. T. That, M. R. Phillips and T. P. Nguyen, *J. Lumin.* 128, 2031 (2008).
9. J. D. Kim, J. H. Yun, C. H. Kim, Y. C. Park, J. Y. Woo, J. H. Park, J. H. Lee, J. S. Yi and C. S. Han, *Nanotechnology* 21, 115205 (2010).
10. C. Arias, M. Granstrom, K. Petritsch and R. H. Friend, *Synth. Met.* 102, 953 (1999).

The text of the article is translated by Editorial of journal of “Semiconductor Physics and Microelectronics”. For more information contact: ispm_uz@mail.ru

Natural cotton fibers (CF) are an interesting alternative to inorganic analogues, which allow to obtain effective agents in the manufacture of composite materials, due to their good mechanical properties, low cost, ubiquitous availability in various forms and suitability for reuse [1]. In recent years, the technology for producing composite materials has been widely developed. These composite materials have a good perspective in many practical fields. A number of polymeric materials are used to create light-emitting layers or well-absorbing layers to create photocells [2-6].

The efficiency of the conversion coefficient of solar cells based on conductive polymers remains low today, due to limitations in the parameters of the material used and the lack of optimality of their properties. Therefore, it is of great interest to study the optical and conductive properties of cotton fiber composite materials coated with a PPV conductive polymer.

In this work, we used the method of simple immersion of CV in poly - [2-methoxy-5- (2-ethylhexyloxy) -1,4-phenylene-vinyl] MEH-PPV solution to coat various surface-modified cotton fibers with this polymer.

This method provides a fast, simple, reliable, low-cost and easily scalable process for coating a conductive polymer on textile material and resembles the “layer-layer” assembly process previously used in [7]. The resulting MEH-PPV / cotton fiber composite showed electrical and photoconductivity, as well as some functional properties caused by the physical modification of the surface of the cotton fibers.

To remove impurities and non-cellulosic components that are present on the surface of the cotton fiber, they were pre-treated in an aqueous solution of NaOH:

- cleaning treatment (2% NaOH, pH = 11.5, t = 90 min, T = 95 ° C, removal of non-cellulosic compounds, the cellulose structure remains unchanged - cellulose I) (sample S1);
- mercerization (20% NaOH, pH = 13, t = 120 s, T ≤ 15 ° C, the structure of cellulose changes - cellulose II) (S2).

Thus, the initially inert surface of the cellulosic fiber becomes “activated”, and the cellulosic substances become able to act as scaffolds for further modification by inorganic as well as molecular guest materials. Each type of cotton sample (6 mg) was immersed in solutions of MEH-PPV in anhydrous chloroform at room temperature for 5 minutes and dried. Samples S1 (polymer solution 3 mg / ml) and S2 (6 mg / ml) were made on quartz glass from several thousand parallel-packed CVs 10 mm long.

To compare the results, control samples were made. In the form of control samples, we took unprocessed, unmodified cotton fibers, also placed on quartz glass, coated with MEH-PPV polymer. Before measurements, all samples were annealed for 30 min at 80 ° C to remove excess solution and stabilize the coated material.

The morphology of the samples was studied using a scanning electron microscope (XL-30 PHILIPS). To obtain various laser powers, the corresponding neutral filters were used. Current-voltage characteristics (CVC) were measured on sandwich-type ITO-PEDOT-PSS-CF/MEH-PPV-Ag structures using a Keithley 617 semiconductor analyzer in room conditions and in the dark.

Figure 1 shows a typical stationary PL spectrum of pre-processed, non-polymer coated samples S1 and S2. The photoluminescence of sample S1 covers the spectral range from 340 to 600 nm and exhibits a peak intensity at 411 nm. However, its radiation intensity is lower compared to S2. For sample S2, the PL spectrum is relatively narrow in width, with an intensity peak at 411 nm. In contrast to samples S1 for samples S2, the spectrally decomposed intensity peaks differ and consist of four Gaussian components at ~ 321 , ~ 411 , ~ 427 , and ~ 481 nm, respectively.

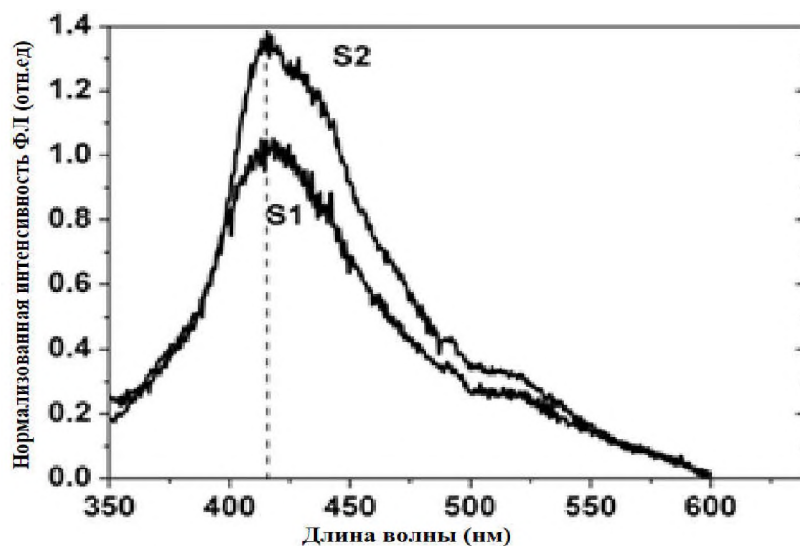


Fig. 1. Normalized PL spectral intensities for samples S1 and S2 normalized to spectral intensities for sample S1

Although the values of the three intensity peaks show almost the same values, a significant discrepancy was found in the number of components and the PL form for the two samples studied. The appearance of an additional intensity peak at 427 nm for samples S2 indicates an increase in the size of the amorphous component of the structure and is explained by a break in the inter- or intra-molecular hydrogen bonds in the cellulose chain. Defects and their clusters are effective centers of photoluminescence, and the emission intensity under such conditions is determined with the density of defective states. From this point of view, the observed increase in the PL intensity of samples S2 can be attributed to an increase in the concentration of such disordered fragments that arise during the transformation of part of the CI-crystalline structure, to part of the CII-crystalline structure, which is very often the reason for the mercerization of CF.

The surfaces not coated and coated with MEH-PPV at the stages of cotton fiber processing were detected by SEM (microscope), and the result is shown in Figure 2. Coated fibers have a very uniform film dense layer, whereas the surface of the uncoated initial CF remains rough, which is clearly visible from Fig. 2 (a). As a rule, each individual fiber was coated with a continuous polymer film with good quality (Fig. 2 (b)). Good coating quality reflects the high affinity between the conductive polymer MEH-PPV and CF. This affinity can arise as a result of specific interactions, such as hydrogen bonding between free-OH groups on CF and C = C carbon atoms with a double bond in the vinyl group on MEH-PPV.

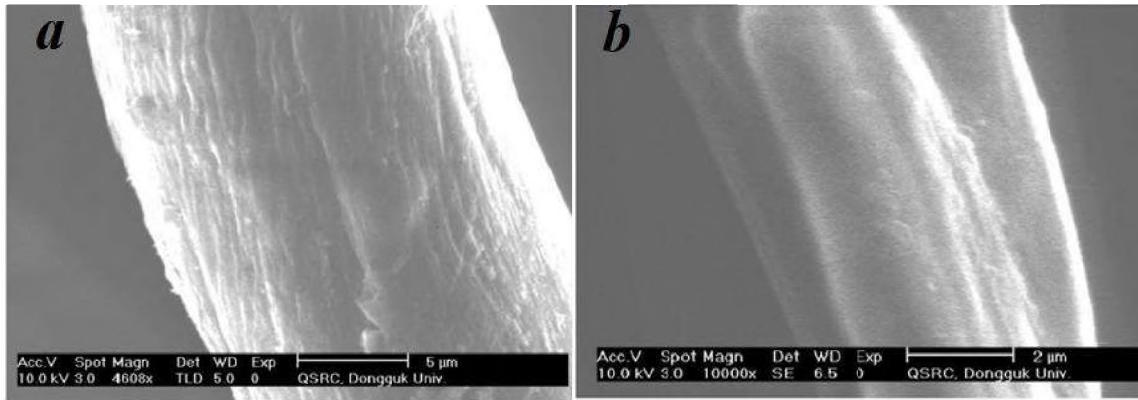


Fig. 2. SEM image of (a) pristine and (b) cotton fiber coated with MEH-PPV

As shown in fig. 3, the PL spectrum of the MEH-PPV coated cotton fiber composite material is wide enough to cover the entire visible range from 350 to 700 nm with four resolved peaks located at ~ 427, 516, 604 and 635 nm, respectively. The peak at 427 nm was due to emission by the CF itself, and the intensity peaks at 516, 604 and 635 nm come from the coated MEH-PPV polymer, respectively [8].

For comparison, the PL spectrum of the initial MEH-PPV was also studied and a similar PL spectrum was obtained, with the exception of the peaks of CV (Fig. 3, inset).

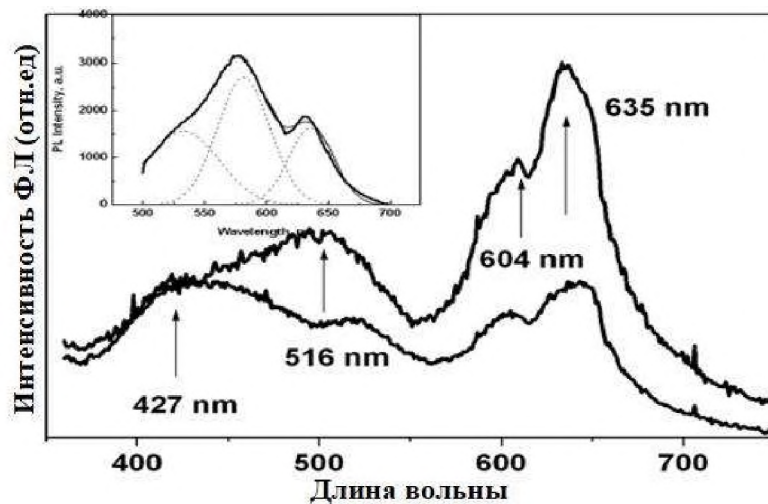


Fig. 3. The PL spectra of white-light-emitting composite samples S1 and S2. Inset: PL spectrum of pristine MEH-PPV on a quartz glass substrate.

According to this result, it can be concluded that simple immersion of CV in a solution for coating a conductive polymer is a safe method and does not significantly damage the structure of MEH-PPV. The formation of oxygen-containing bridge complexes such as —C—O— may also increase surface adhesion and create a new polymer layer with a shortened conjugation length formed at the MEH-PPV / CF interface. Complexes formed by chemical bonding can facilitate charge transfer from the IV to the emission polymer layer. The measured dark current of the CF / MEH-PPV composite almost linearly increased to 0.3 μ A as the bias increased from 0 to 100 V. To stimulate the photoresponse, LEDs with different radiation wavelength energies were used.

Composite samples show a significant enhancement of photoexcitation over a wide spectral range, from near infrared to ultraviolet. Observations clearly showed ultrafast reversible metastable photoinduced electron transfer from a conductive polymer to IV in solid films. Using this molecular effect at the interface between bilayers consisting of CF and MEH-PPV, we developed heterojunction photodiodes. Samples consist of an CF coated with 1-2 micron MEH-PPV layers sandwiched between the ITO / PEDOT-PSS and Ag contacts.

The I – V characteristics measured in the dark and under illumination show that when the diode is illuminated, the current increases with both forward and reverse directions of the applied voltage (Fig. 4), which gives a very similar result with previously published reports [9, 10]. The increase in current during illumination in the opposite direction is greater than in forward bias, which is characteristic of photodiodes.

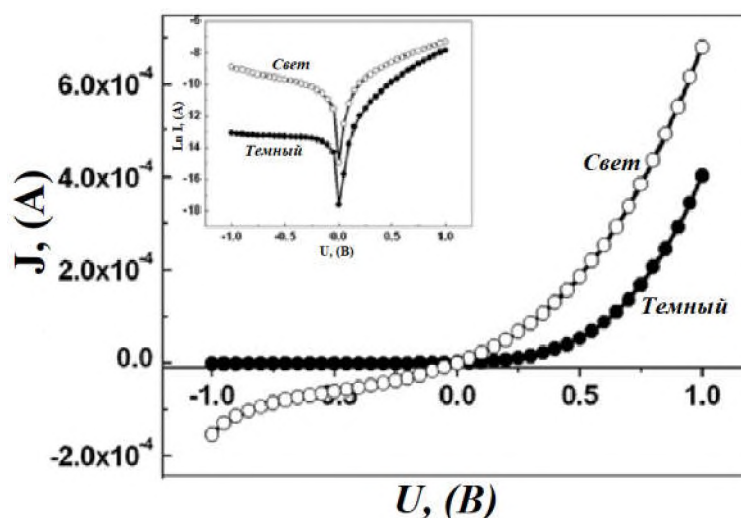


Fig. 4. *IV characteristics of ITO-PEDOT-PSS-CF / MEH-PPV-Ag, measured in the dark and under lighting. In the inset, the hemogarithmetic dependences of the same I – V characteristics measured under room conditions.*

The created heterostructure can reversibly accept “on” and “off” states when lighting is turned on or off, respectively, with a current on/off ratio of 55 at -1V of the applied voltage.

For comparison, the CF/MEH-PPV composite itself, without creating a heterostructure, also shows a similar state when illuminated with light, and the ratio is on / off. approximately equal to 16 at 50 V applied voltage. It follows from this that the photosensitivity parameters are higher for the heterostructure than for the composite itself. And the photosensitivity of the created diodes can be controlled by photoinduced changes in the electronic properties of the heterostructure at the metal-semiconductor interface.

Thus, we studied the optical and electrical properties of the initial pure CV, previously chemically surface-modified and coated with a conductive MEH-PPV polymer. As described above, modified CVs with MEH-PPV photosensitivity were obtained, simple and functional solutions for wearable electronic devices and so-called “smart textile materials” were proposed. The results not only show a clear picture of the photosensitive properties of the materials obtained, but also demonstrate the potential for developing very cheap photodetectors for detecting photons in the UV and visible spectral regions on the same heterostructure. Such conductive threads can find applications in wide areas such as wearable and flexible electronics, in the production of solar electric energy and the biomedical industry.