

Алиджанов Э.К., Лантух Ю.Д., Летута С.Н.,
Пашкевич С.Н., Логинов Б.А., Раздобреев Д.А.
Оренбургский государственный университет
ekaalid@yandex.ru

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПЛЕНКАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФТАЛОЦИАНИНА И ПЕРИЛЕНА

Сформирован солнечный элемент из органических полупроводников донорного *PTCDA* и акцепторного *CuPc* типа. Исследованы его фотофизические свойства. Показано, что сформированная мультислойная структура обладает нелинейной темновой ВАХ, индуцирует фотоэдс $\varphi_{max} = 0.6$ В и имеет КПД $\eta = 0,01\%$. На основе исследований спектральной чувствительности сформированного фотоэлемента проведена оценка эффективной ширины потенциального барьера в области гетероперехода.

Ключевые слова: фотовольтаический эффект, солнечный элемент, органический полупроводник, фотоэлемент, потенциальный барьер, гетеропереход

Введение

В современной органической химии развиты технологии, позволяющие синтезировать сложные органические молекулы различной структуры, из которых можно создавать материалы с весьма широкой гаммой свойств. Уже создано большое количество органических полупроводников и известны пути синтеза органических металлов и сверхпроводников. На базе синтезированных полупроводниковых органических соединений развиваются современная пластиковая электроника и оптоэлектроника. Оптоэлектронные приборы и датчики на основе органических полупроводников отличаются простотой технологий изготовления и возможностью варьирования их рабочих характеристик в широких пределах [1–3]. Основные недостатки таких устройств – невысокая эффективность, малый срок службы и ограниченное быстродействие. Необходимость устранения перечисленных недостатков служит обоснованием актуальности изучения фотофизических процессов в модельных мультислойных системах органических полупроводников.

В настоящей работе описана методика контролируемого формирования мультислойных систем на основе полупроводниковых органических соединений донорного (3,4,8,10-перилен тетракарбксил диангидрида – *PTCDA*) и акцепторного (фталоцианин меди – *CuPc*) типов, обладающих ярко выраженным фотовольтаическим эффектом. Получены данные о структурных свойствах мультислойной системы, изучены ее фотофизические характеристики.

Методика эксперимента

Мультислойная тонкопленочная структура *Au/CuPc/PTCDA/Al* формировалась на стеклянной подложке методом термического вакуумного напыления. Первоначально на стеклянную под-

ложку через маску напылялась полупрозрачная (50 нм) пленка золота. Затем из ячейки Кнудсена послойно напылялись пленки *CuPc* ($d = 100-200$ нм) и *PTCDA* ($d = 200-500$ нм). На заключительном этапе через маску напыляли массивную пленку *Al* толщиной ~1 мкм. Толщина пленочных покрытий контролировалась интерференционным методом *in-situ*. Структура формируемых органических систем изучалась методом атомно-силовой микроскопии.

Спектральная зависимость фотоЭДС и фототока исследована на установке, состоящей из источника света (лампа накаливания КГМ-100), монохроматора МУМ-2 и электрометрического усилителя У5-6. Свет от лампы, проходя через линзу, тепловой фильтр и монохроматор, попадал на исследуемый образец. Длина волны возбуждающего света изменялась с шагом 2 нм.

Оптическая плотность образцов измерялась на спектрофотометре «Панорама-02». Интегральная мощность светового потока измерялась болометрическим измерителем мощности.

Микроскопические исследования

Структуру пленок *CuPc* и *PTCDA*, полученных вакуумным напылением, исследовали методом АСМ микроскопии. Характерные сканы поверхности пленок *CuPc* и *PTCDA* и их профилограммы приведены на рис. 1(а, б). Видно, что пленка фталоцианина сформирована в виде отдельных столбчатых структур с перепадами по высоте 400–500 нм, что совпадает с данными, приведенными в работе [4]. Топография поверхности пленки *PTCDA* (рис. 1, б) представляет собой поликристаллическую структуру с размером зерен 50–80 нм.

Исходя из данных микроскопических исследований, можно предположить, что для создания мультислойной системы с большой эффективной площадью гетероперехода и улучшенными транс-

портными характеристиками следует первоначально нанести *CuPc*-покрытие с сильно развитым рельефом, а потом, поверх него, напылить слой *PTCDA*, состоящий из более мелких агрегатов. Для достижения наилучших фотовольтаических свойств данной системы эффективные толщины донорного и акцепторного слоев должны быть оптимизированы.

Уменьшение толщины слоев улучшает условия транспорта заряда к электродам. С другой стороны, максимальная площадь эффективной поверхности гетероперехода может быть достигнута при

определенных толщинах слоев *CuPc* и *PTCDA*. Оптимизацию формируемой *CuPc/PTCDA* – структуры проводили эмпирически, исходя из изучения фотовольтаических свойств мультислойных систем.

Фотоэдс и люкс-амперные характеристики

При освещении образцов со стороны полупрозрачного золотого электрода светом от лампы КГМ-100 с плотностью мощности $W=0,2$ Вт/см² на гетеропереходе *CuPc/PTCDA* возникает барьерная фотоэдс. Ее величина зависит от толщины слоев *CuPc* и *PTCDA*, что отражено в таблице 1. В наших экспериментах наибольшее значение фотоэдс (633 мВ) получено для мультислойной системы с толщиной слоев *CuPc* 200 нм, *PTCDA* – 500 нм.

На рисунке 2 приведена зависимость тока короткого замыкания от интенсивности возбуждающего излучения, которая хорошо описывается формулой

$$I_{к.з.} \sim W^m, \quad (1)$$

где $I_{к.з.}$ – ток короткого замыкания;

W – мощность падающего излучения;

m – фактор мощности, равный 0,6.

Согласно вентильной теории, фотоЭДС для разомкнутой цепи связана с интенсивностью облучения логарифмической зависимостью [5]. Действительно, полученные нами данные хорошо аппроксимируются зависимостью

$$\varphi_{эдс.} = A \frac{kT}{q_0} \ln\left(\frac{I_\phi}{I_{к.з.}} + 1\right), \quad (1)$$

где $I_{к.з.}$ – ток короткого замыкания,

I_ϕ – фототок, A – подгоночный параметр.

Вольтамперные характеристики

Вольтамперные характеристики (ВАХ) мультислойной структуры (*Au/CuPc/PTCDA/Al*), измеренные в темновом режиме и при освещении полным светом лампы КГМ-100 ($W = 0,05$ Вт/см²) в диапазоне напряжений $\pm 1,5$ В, приведены на рис. 3.

Нелинейный вид темновой ВАХ свидетельствует о наличии потенциального барьера в интерфейсной области *CuPc/PTCDA*.

Из сравнения ВАХ, полученных в темновом режиме и при освещении (рис. 3, кривые (а) и (б))

Таблица 1. Зависимость фотоэдс от толщины слоев

Фотоэдс, мВ	45	633	100	280
Толщина, нм				
<i>CuPc</i>	300	200	300	500
<i>PTCDA</i>	300	500	500	200

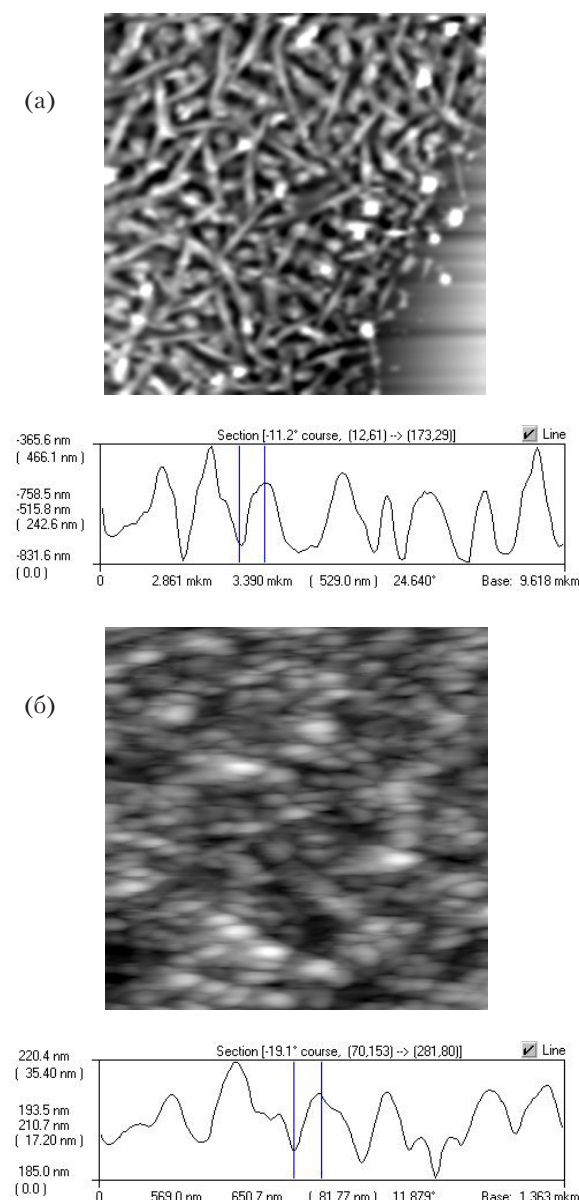


Рисунок 1. а – АСМ скан пленки фталоцианина 11х9 мкм; б – АСМ скан пленки PTCDA 2х2 мкм.

На вставках приведены профилограммы поверхности пленок

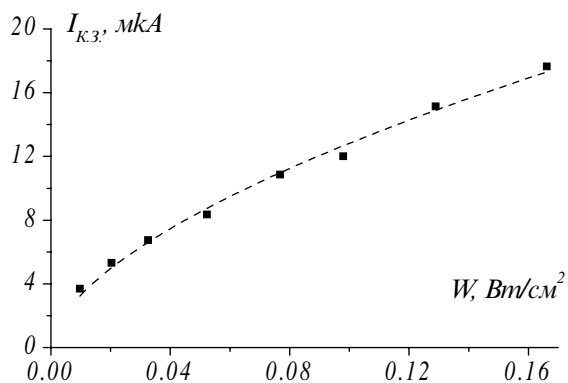


Рисунок 2. Люкс-амперная характеристика сруктуры Au/CuPc/PTCDA/AL

соответственно), нами найдены величины: фото-ЭДС $u = 0,35$ В, тока короткого замыкания $I_{КЗ} = 8$ мкА, фототока $I_{\phi} = 10$ мкА. Оценка коэффициента полезного действия мультислойной органического фотоэлемента, проведенная по алгоритму, описанному в [6], дает значение $\eta = 0,01$ %.

Спектральная чувствительность и оптическая плотность мультислойной системы CuPc/PTCDA

При взаимодействии света с полупроводником образуются скоррелированные электронно-дырочные пары – экситоны. Фотовольтаический эффект проявляется, если экситон (нейтральная квазичастица) за время жизни достигает области гетероперехода, где электрическое поле приводит к разделению зарядов. Эффективность индуцирования фототока в описываемой мультислойной системе определяется скоростью генерации экситонов и возрастает при увеличении оптической плотности слоев. Однако при значительном увеличении толщины слоя полупроводника число экситонов, достигающих барьера за время жизни, будет уменьшаться, поскольку об-

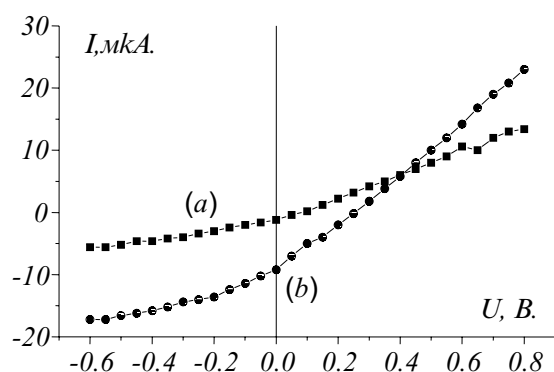


Рисунок 3. a – темновая ВАХ образца Au/CuPc/PTCDA/Al (CuPc-300 нм, PTCDA-500 нм); b – ВАХ с подсветкой мощностью 0.05 Вт

ласть генерации удаляется от области гетероперехода на расстояние большее диффузионной длины. Это приводит к уменьшению фототока в структуре.

Пространственная конфигурация потенциального барьера мультислойной системы, его протяженность в интерфейсе CuPc/PTCDA оказывает определяющее влияние на процесс гибели экситонов с разделением зарядов. Сравнительный анализ кривых спектральной зависимости тока короткого замыкания $I_{КЗ}(l)$ и оптической плотности $D(l)$ дает дополнительную информацию об эффективных протяженностях гетероперехода w в исследуемой мультислойной системе.

На рисунке 4 представлены зависимости тока короткого замыкания (кривая b) и оптической плотности системы CuPc/PTCDA (кривая a) от длины волны падающего излучения. Видно, что представленные кривые заметно отличаются друг от друга как по соотношению амплитуд, так и по положению максимумов.

Учет влияния пространственных характеристик потенциального барьера на границе раздела CuPc и PTCDA проведен согласно подходу, развитому в работе [7]. Для аппроксимации кривой спектральной чувствительности мультислойной системы использована следующая эмпирическая зависимость:

$$I = T_{Au} \cdot h \cdot f \cdot \exp\{-a_{CuPc}(d_{CuPc} - w_{CuPc})\} \cdot \exp\{-a_{CuPc}w_{CuPc}\} \cdot \exp\{-a_{PTCDA}w_{PTCDA}\} \cdot q, \quad (2)$$

где I – фототок при освещении со стороны пленки золота;

f – подгоночный параметр;

h – число поглощенных фотонов;

T_{Au} – коэффициент пропускания золота;

a – коэффициент оптического поглощения в слоях;

d – толщины слоев CuPc и PTCDA;

w – эффективные толщины барьера в CuPc и PTCDA;

q – заряд электрона.

В этом выражении фильтрующее действие слоев учитывается коэффициентами поглощения a .

Аппроксимация проводилась путем вариации эффективных толщин барьера в слоях CuPc и PTCDA. Соответствующие значения коэффициентов поглощения брались из экспериментальных данных. При этом учитывалось, что спектры поглощения CuPc и PTCDA лежат в различных спектральных диапазонах [8-9], и поэтому коэффициенты a в формуле (2) могут быть с достаточной точностью определены из кривой оптического поглощения многослойной системы (кривая b на рис. 3).

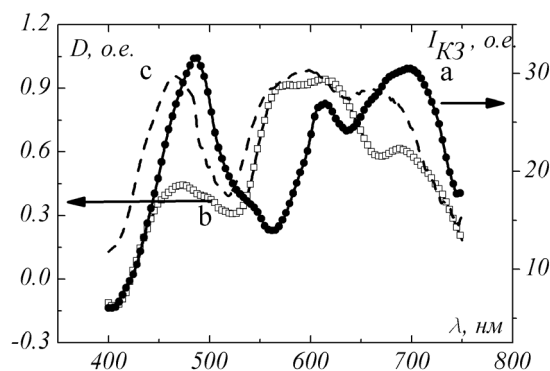


Рисунок 4. (а) – спектральная зависимость фототока от длины волны падающего излучения, (б) – оптическая плотность системы CuPc/PTCDA, (с) – модельная кривая

Наилучшее совпадение модельной кривой (с) с экспериментальной спектральной чувствительностью (кривая – а) было достигнуто при значениях $w_{CuPc} = 40$ нм; $w_{PTCDA} = 30$ нм. Неболь-

шой «синий» сдвиг модельной кривой относительно экспериментальной кривой спектральной чувствительности может быть связан с влиянием фотоиндуцированных процессов в приконтактных областях сформированного фотоэлемента.

Заключение

В настоящей работе представлена многослойная система из органических полупроводников донорного и акцепторного типа (CuPc и PTCDA), обладающая фотовольтаическими свойствами. Исследованы ее фотофизические свойства. Показано, что сформированная мультислойная структура обладает нелинейной темновой ВАХ и индуцирует фотоэдс ($j_{max} = 0.6$ В). Определено значение КПД мультислойного фотоэлемента ($\alpha = 0,01\%$). На основе исследований его спектральной чувствительности проведена оценка ширины потенциального барьера в области гетероперехода.

24.11.2011

Список литературы:

1. G.D.Sharma, Shailendra Sharma, M.S.Roy. Electrical and photoelectrical properties of dye-sensitized allyl viologen-doped polypyrrole solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, v.80, p.131 –142
2. J.Drechsel, B.Mannig, F.Kozlowski, D.Gebeyehu, A.Werner, M.Koch, K.Leo, M.Pfeiffer. High efficiency organic solar cells based on single or multiple PIN structures // Thin Solid Films, 2004, v.451 –452, p.515 –517
3. Petritsch, J.J. Dittmer, E.A. Marsegia, R.H. Friend, Dye-based donor/acceptor solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, v.61, p. 63-72
4. O. Berger, W.-J. Fischer, B. Adolphi, S. Tierbach. Studies on phase transformations of Cu-phthalocyanine thin films // J. of Materials Science: Materials in Electronics, 2000, v.11, p. 331-346.
5. В.Ф.Лысов «Практикум по физике полупроводников» Москва, «Просвещение» 1976, с.162-181.
6. JoKrn Rostalski, Dieter Meissner. Monochromatic versus solar efficiencies of organic solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, v.61 p.87-95.
7. С.В. Маслеников, М.И. Федоров. Солнечные элементы с гетеропереходом на основе органических полупроводников // Известия вузов. Физика. 1997, №1, стр.69-72.
8. V. Bulovic, S.R. Forrest. Study of localized and extended excitons in 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) II. Photocurrent response at low electric fields // Chem. Phys. 1996, V 210, p.13-25.
9. Y. Imanishi, S. Hattori, A. Kakuta, and S. Numata. Direct Observation of an Organic Superlattice Structure // Phys. Rev. Lett., 1993, V. 71, N. 13, p 2098-2101.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № П1535 от 04.09.2009 г.) с применением оборудования ЦКП ИМНТОГУ

Сведения об авторах:

Алиджанов Эскендер Куртаметович, заведующий кафедрой заведующий кафедрой биохимической физики Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук.

Лантух Юрий Дмитриевич, доцент кафедры биохимической физики Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент.

Летута Сергей Николаевич, проректор по научной работе Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор.

Пашкевич Сергей Николаевич, директор Института микро- и нанотехнологий Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент.

Логинов Борис Альбертович, начальник лаборатории Московского института электронной техники (г. Зеленоград).

Раздобреев Дмитрий Анатольевич, доцент кафедры биохимической физики Оренбургского государственного университета, кандидат химических наук
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 14219, (3532) 372580

UDK 535.015

Alidzhanov E.K., Lantukh Yu.D., Letuta S.N., Pashkevitch S.N., Loginov B.A.

PHOTOVOLTAIC EFFECT IN THE PHTHALOCYANINE AND PERYLENE ORGANIC JUNCTION LAYERS

Organic solar cell consisting from *PTCDA* donor and *CuPc* acceptor layers was formed. Its photophysical properties were investigated. It was shown that obtained multilayer system has nonlinear I-U dark characteristic and can induce photoelectromotive force $j_{max}=0.6$ V. On the base of the investigation of photoelectric cell spectral sensitivity its heterojunction efficient thickness was evaluated.

Bibliography:

1. G.D.Sharma, Shailendra Sharma, M.S.Roy. Electrical and photoelectrical properties of dye-sensitized allyl viologen-doped polypyrrole solar cells// *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, v.80, p.131 –142
2. J.Drechsel, B.Mannig, F.Kozlowski, D.Gebeyehu, A.Werner, M.Koch, K.Leo, M.Pfeiffer. High efficiency organic solar cells based on single or multiple PIN structures// *Thin Solid Films*, 2004, v.451 –452, p.515 –517
3. Petritsch, J.J. Dittmer, E.A. Maragolia, R.H. Friend, Dye-based donor/acceptor solar cells// *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, v.61, p. 63-72
4. O. Berger, W.-J. Fischer, B. Adolphi, S. Tierbach. Studies on phase transformations of Cu-phthalocyanine thin films// *J. of Materials Science: Materials in Electronics*, 2000, v.11, p. 331-346.
5. V.F.Lyov «Workshop on the Physics of Semiconductors» Moscow, «Education» 1976, p.162-181.
6. JoKrn Rostalski, Dieter Meissner. Monochromatic versus solar efficiencies of organic solar cells // *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, v.61 p.87-95.
7. S.V. Maslennikov, M.I. Fedorov. Solar cells with a heterojunction based on organic semiconductors // *Trans. Physics*. 1997, № 1, p.69-72.
8. V. Bulovic, S.R. Forrest. Study of localized and extended excitons in 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) II. Photocurrent response at low electric fields // *Chem. Phys.* 1996, V 210, p.13-25.
9. Y. Imanishi, S. Hattori, A. Kakuta, and S. Numata. Direct Observation of an Organic Superlattice Structure// *Phys. Rev. Lett.*, 1993, V. 71, N. 13, p 2098-2101.