

03

Фотовольтаические свойства гетероперехода на основе пленок фталоцианина меди на поверхности поликристаллического сульфида кадмия

© А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.С. Чепилко, Н.Б. Герасимова

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: akomolov07@ya.ru

(Поступила в Редакцию 28 декабря 2012 г.)

Обнаружен и исследован фотовольтаический эффект в тонкопленочных структурах на основе термически осажденных пленок фталоцианина меди (CuPc) толщиной 200 nm на поверхности поликристаллического CdS. Исследованные структуры демонстрировали вольт-амперные характеристики линейного вида при внешних напряженностях электрического поля до $3.5 \cdot 10^4$ V/cm. Обнаружены две компоненты фотоэдс разного знака при освещении образца в диапазоне длин волн от 350 до 700 nm. Первая компонента имела положительный знак со стороны пленки CuPc и была обнаружена при использовании излучения с длиной волны менее 500 nm, т.е. в условиях преимущественного поглощения излучения в слое CdS. Вторая компонента имела отрицательный знак со стороны пленки CuPc и наблюдалась при использовании излучения с длиной волны в диапазоне от 500 до 570 nm, соответствующем спектральной области края поглощения пленок CuPc. Зависимости фотоэдс от интенсивности излучения, исследованные в диапазоне от $5 \cdot 10^{12}$ до 10^{14} photons \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$, различаются для случаев двух обнаруженных компонент. Предложены механизмы возникновения компонент фотоэдс, связанные с изменением изгиба зон при фотогенерации носителей заряда в области пространственного заряда CdS и с изменением условий переноса заряда в пограничной области CuPc/CdS при поглощении излучения в пленке CuPc.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-03-00533).

1. Введение

Фотовольтаические свойства тонкопленочных структур на основе органических пленок являются предметом пристальных исследований, что обусловлено широкими возможностями их применения в качестве компонентов устройств органической электроники [1–4]. В качестве подложек для органических пленок интерес представляют как технологически важная поверхность кремния, так и поверхности бинарных полупроводников и полупроводниковых оксидов металлов [2,5–7]. Возможности интерфейсных и гибридных структур в области преобразования световой энергии в электрическую определяются широким выбором органических материалов, характеризующихся избирательным поглощением светового излучения и разнообразием вариантов переноса электронного заряда в пограничной области. Так, на интерфейсе с подложкой и в пограничных слоях композитов может сформироваться резкий скачок электронного потенциала, что значительно увеличивает интенсивность фотовольтаического эффекта [2,8–10].

Тонкие и ультратонкие пленки фталоцианина меди (CuPc) исследованы достаточно хорошо, было показано, что молекулы CuPc обладают электрон-донорными свойствами по отношению к оксидам кремния, олова, цинка [5,10–12]. Значение потенциала ионизации пленок CuPc составляет около 5 eV [10–12]. В настоящей работе приведены результаты исследований фотовольтаических свойств интерфейса между органической пленкой мо-

лекул CuPc и поликристаллической поверхностью широкозонного неорганического полупроводника CdS. Рассматриваются механизмы возникновения фотоэдс при различных длинах волн возбуждающего излучения в видимом диапазоне длин волн.

2. Эксперимент

Для приготовления гетеропереходов использовались следующие реактивы: фталоцианин меди (CuPc, производитель Sigma-Aldrich) и сульфид кадмия (CdS). Поликристаллическую подложку CdS формировали на поверхности стекла с предварительно нанесенным полупрозрачным слоем золота. Слой CdS наносили методом термического осаждения из ячейки Кнудсена в вакууме при давлении порядка 10^{-3} Pa. Затем при аналогичных условиях термически осаждали слой CuPc. Поверх слоя CuPc наносили внешний полупрозрачный золотой электрод. Толщины полученных пленок определялись по оптическому поглощению и с помощью кварцевых микровесов. Толщины осажденных слоев составили 0.2 μ m для пленки CuPc и 10 μ m для пленки CdS. Полупрозрачные золотые электроды имели толщину около 50 nm. Использование полупрозрачных золотых контактов позволяло производить освещение гетероперехода как со стороны CdS, так и со стороны CuPc. Размер освещаемой области гетероперехода составил 5×10 mm. Фотоэлектрические свойства приготовленных структур исследовались на

воздухе при комнатной температуре. Электроизмерительный модуль был собран на базе аналого-цифрового устройства ввода-вывода (Measurement Computing USB-1208FS) и предусилителя (Analog Devices). Освещение образцов осуществлялось металлогалогеновой лампой с использованием дифракционного монохроматора МДР-23 и стеклянных светофильтров. Диапазон длин волн для облучения образца находился в пределах от 350 до 700 nm. Интенсивность падающего излучения достигала 10^{14} photons \cdot /cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$, чему в исследованном диапазоне длин волн соответствует мощность излучения $(1-2) \cdot 10^{-5}$ W/cm 2 . Интенсивность падающего излучения изменяли в пределах от 10^{12} до 10^{14} photons \cdot /cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$ с помощью набора нейтральных фильтров.

3. Результаты и обсуждение

Наряду с приготовлением пленочной структуры CuPc/CdS были сформированы пленки CdS и CuPc на стеклянных подложках для проведения измерений оптического поглощения. Области интенсивного оптического поглощения пленок CdS и CuPc спектрально разделены (рис. 1). Область поглощения пленки CdS лежит при энергиях фотонов, превышающих ширину запрещенной зоны 2.4 eV (длина волны 520 nm). При этом порог поглощения размыт в диапазоне от 520 до 460 nm (рис. 1, a). Спектр поглощения CuPc (рис. 1, b) представлен максимумом при длинах волн 550–650 nm

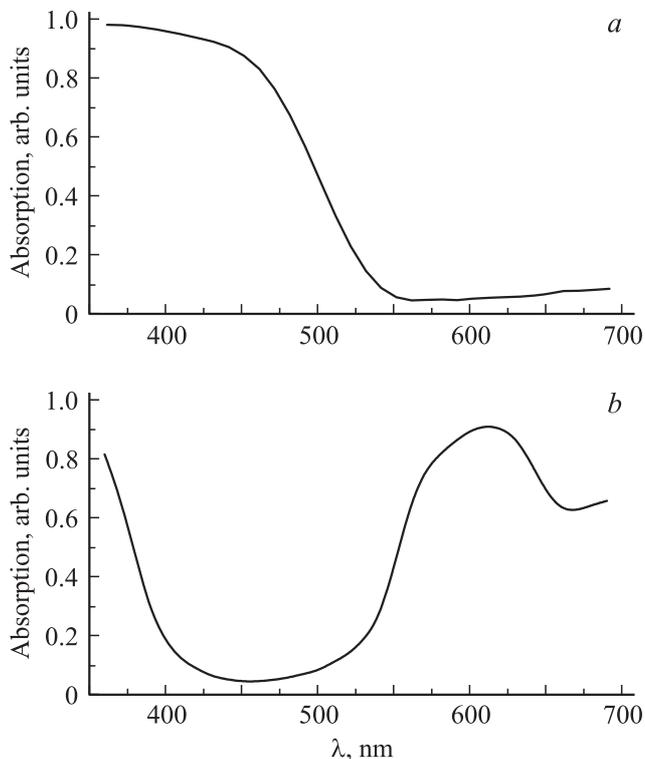


Рис. 1. Спектры оптического поглощения исследованных пленок CdS (a) и CuPc (b).

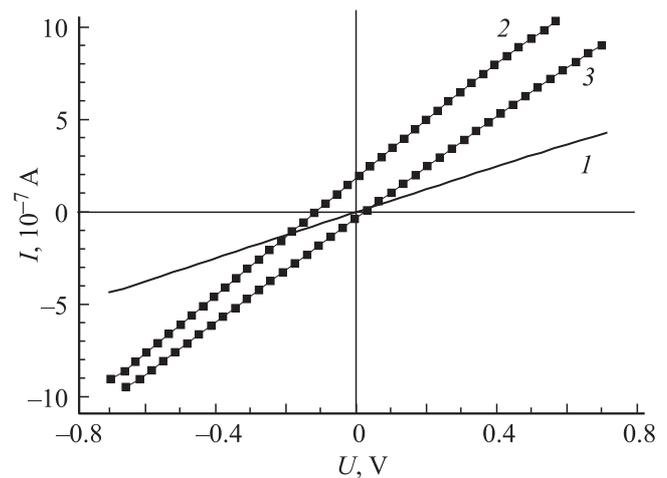


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики структуры CuPc/CdS, измеренные в темноте (1), в области края поглощения CdS при длине волны излучения 475 nm (2), в области края поглощения пленки CuPc при длине волны 560 nm (3). По оси напряжений U отложена разность потенциалов между электродом на поверхности CdS и электродом на поверхности CuPc.

и областью нарастания поглощения при длинах волн менее 400 nm, что хорошо согласуется с литературными данными [13]. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследуемой пленочной структуры CuPc/CdS в темноте и типичные ВАХ при освещении в области поглощения CdS и CuPc представлены на рис. 2. Как в темноте, так и при освещении ВАХ исследованной структуры оказались линейными в диапазоне приложенных напряжений от -0.7 до 0.7 V (рис. 2). Значения напряженности электрического поля в исследованных пленках CuPc толщиной 200 nm достигали при этом $3.5 \cdot 10^4$ V/cm. Темновое сопротивление структуры CuPc/CdS имело значение $8.0 \cdot 10^5 \Omega$. При освещении в области поглощения CuPc сопротивление исследованной структуры уменьшалось до $7.0 \cdot 10^5 \Omega$, а при освещении в области поглощения CdS — до $6.5 \cdot 10^5 \Omega$. Как было показано нами ранее с помощью методов электронно-спектроскопического анализа [14], на границе пленки CuPc с поверхностью CdS на поверхность CdS переносится отрицательный заряд, что приводит к изгибу вверх зон в CdS. При этом в пленке CuPc формируется дипольный слой, изменение потенциала в котором компенсирует увеличение работы выхода, возникающее за счет изгиба зон в CdS. Протяженность интерфейсного дипольного слоя в пленке CuPc на поверхности CdS составляет около 5 nm [14]. Аналогичный вид потенциального барьера наблюдался для пограничных областей пленок CuPc с поверхностями окисленного кремния и полупроводниковых оксидов металлов при исследованиях методами низкоэнергетической электронной спектроскопии и фотоэлектронной спектроскопии [5–7]. Таким образом, линейный вид измеренных ВАХ (рис. 2) можно связать с тем, что пограничный барьер для выбранной пары материалов CuPc и CdS был незначительным.

При освещении наблюдалось изменение наклона ВАХ и их сдвиг относительно нуля по оси приложенных напряжений (рис. 2). По сдвигу ВАХ по оси напряжений были оценены значения фотоэдс (эдс холостого хода). При освещении исследованной структуры в области края поглощения CdS, т.е. при длинах волн менее 520 nm, полярность обнаруженной фотоэдс соответствовала тому, что электрод со стороны CuPc имел положительный заряд по отношению к электроду со стороны CdS. При использовании источника повышенной до 10^{15} photons \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$ интенсивности значения фотоэдс составили 114 mV при длине волны излучения 475 nm (рис. 2, кривая 2). При освещении на длине волны 560 nm, соответствующей области края поглощения в пленке CuPc, фотоэдс имела меньшие абсолютные значения 24 mV и обратную полярность (рис. 2, кривая 3). Возникновение двух компонент фотоэдс разной полярности можно объяснить с учетом специфики структуры потенциального барьера на границе CuPc/CdS [14]. Поглощение излучения в области пространственного заряда подложки CdS приводит к повышению концентрации фотовозбужденных носителей и уменьшению изгиба зон в CdS, что регистрируется как возникновение положительной фотоэдс. В случае поглощения света в CuPc диссоциация экситонов с наибольшей вероятностью будет происходить в области повышенного градиента потенциала, т.е. в пограничной области CuPc/CdS. При этом уменьшается высота барьера со стороны пленки CuPc, что и приводит к возникновению отрицательной фотоэдс.

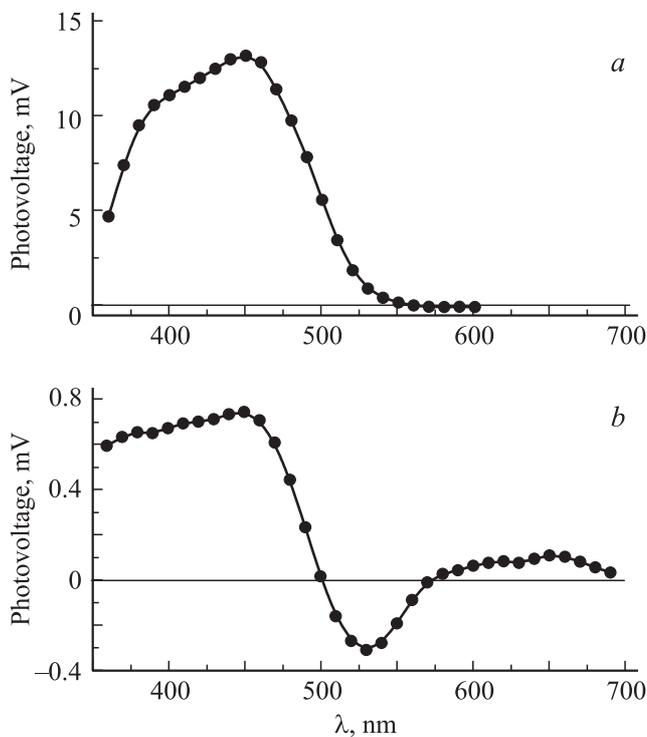


Рис. 3. Спектры фотопотенциала структуры CuPc/CdS, измеренные при освещении со стороны пленки CuPc (a) и со стороны слоя CdS (b).

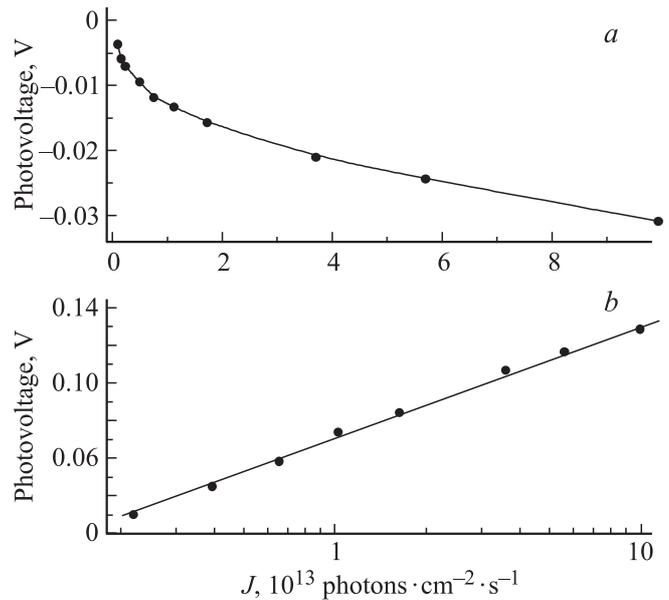


Рис. 4. Зависимости фотопотенциала структуры CuPc/CdS от интенсивности освещения при длине волны излучения 475 nm, характерные для области края поглощения CdS (a), и при длине волны излучения 560 nm, характерные для области края поглощения пленки CuPc (b).

На рис. 3 приведены спектральные распределения фотоэдс для случаев поглощения света в слое CuPc и поглощения в области пространственного заряда подложки CdS. При освещении структуры со стороны пленки CuPc (рис. 3, a) фотоэдс была обнаружена только в спектральной области поглощения CdS. В этой спектральной области (при длинах волн от 400 до 550 nm) пленки CuPc не препятствуют прохождению падающего излучения до CdS подложки (рис. 1). При освещении исследованной структуры CuPc/CdS со стороны подложки фотоэдс наблюдается во всем спектральном диапазоне от 350 до 650 nm (рис. 3, b). В области 350–500 nm поглощение падающего излучения происходит преимущественно в слое CdS, причем часть излучения поглощается вдали от области пространственного заряда и не вносит вклада в фотоэдс. В области 500–570 nm фотоэдс имеет отрицательный знак. В этой спектральной области одновременно наблюдаются фотоэдс вследствие поглощения в области пространственного заряда слоя CdS и фотоэдс вследствие поглощения света в слое CuPc (рис. 3, b). Вероятно, второй из этих механизмов преобладает в данной области длин волн, что и приводит к возникновению отрицательной фотоэдс, как это обсуждалось при анализе ВАХ (рис. 2). При увеличении длины волны падающего излучения более 570 nm наблюдаемые значения фотоэдс (рис. 3, b) становятся значительно меньше, но при этом имеют положительный знак.

Двум обнаруженным компонентам фотоэдс соответствуют и различные зависимости от интенсивности освещения (рис. 4). Действительно, в области поглощения CdS зависимость фотоэдс от интенсивности освещения

близка к логарифмической (рис. 4, *a*). Это соответствует модели фотоэдс в случае тонкого потенциального барьера в приповерхностной области полупроводника в условиях обеднения [15]. В области поглощения CuPc зависимость от интенсивности имеет степенной характер с показателем степени около 0.4 (рис. 4, *b*). Значение показателя степени, близкое к 0.5, свидетельствует о рекомбинации, близкой к квадратичной, т.е. о реализации условий захвата фотовозбужденных носителей заряда в области интерфейса CuPc/CdS [15].

4. Заключение

Тонкопленочные структуры на основе пленок CuPc на поверхности CdS демонстрируют вольт-амперные характеристики линейного вида при внешних напряженностях электрического поля до $3.5 \cdot 10^4$ V/cm. При облучении в диапазоне длин волн от 350 до 700 nm в исследованных структурах обнаружена фотоэдс. Обнаружены две компоненты фотоэдс разного знака. При использовании излучения с длиной волны менее 500 nm, что соответствует условиям поглощения в CdS, фотоэдс имеет положительный знак со стороны пленки CuPc. При использовании излучения с длиной волны в диапазоне от 500 до 570 nm фотоэдс имеет отрицательный знак со стороны пленки CuPc. Этот диапазон находится в спектральной области края поглощения пленок CuPc. В случае поглощения излучения в CdS зависимость фотоэдс от интенсивности освещения в исследованном диапазоне от $5 \cdot 10^{12}$ до 10^{14} photons \cdot /cm⁻² \cdot s⁻¹ близка к логарифмической, а в случае поглощения в пленке CuPc зависимость фотоэдс от интенсивности освещения имеет степенной характер.

Список литературы

- [1] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, V.N. Petrov, A.N. Titkov. *Organic Electron.* **12**, 8, 1285 (2011).
- [2] P.-L. Ong, I.A. Levitsky. *Energies* **3**, 3, 313 (2010).
- [3] I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov, E.V. Maraeva, S.S. Karpova, O.A. Aleksandrova, N.I. Alekseyev, V.V. Kuznetsov, G. Olchowik, K.N. Semenov, A.V. Startseva, A.V. Sitnikov, J.M. Olchowik. *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 2, 433 (2012).
- [4] А.В. Зимин, Ю.А. Полевая, Т.А. Юре, С.М. Рамш, М.М. Мездрогина, Н.К. Полетаев. *ФТП* **44**, 8, 1104 (2010).
- [5] L. Grzadziel, M. Krzywiecki, H. Peisert, T. Chasse, J. Szuber. *Organic Electron.* **13**, 10, 1873 (2012).
- [6] P.S. Smertenko, V.P. Kostylev, V.V. Kislyuk, A.F. Syngaevsky, S.A. Zynio, O.P. Dimitriev. *Solar. Energy Mater. Solar. Cells* **92**, 8, 976 (2008).
- [7] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, С.А. Комолов, П.С. Репин, А.А. Гавриков. *ФТП* **46**, 8, 1012 (2012).
- [8] K.O. Sylvester-Hvid, M.A. Ratner. *J. Phys. Chem. B* **109**, 200 (2005).
- [9] C. Dridi, V. Barlier, H. Chaabane, J. Davenas, H.B. Ouada. *Nanotechnology* **19**, 37, 375 201. (2008).
- [10] J. Ren, Sh. Meng, Y.-L. Wang, X.-C. Ma, Q.-K. Xue, E. Kaxiras. *J. Chem. Phys.* **134**, 194 706 (2011).
- [11] A.S. Komolov, S.A. Komolov, E.F. Lazneva, A.A. Gavrikov, A.M. Turiev. *Surf. Sci.* **605**, 1449 (2011).
- [12] H. Peisert, M. Knupfer, F. Zhang, A. Petr, L. Dunsch, J. Fink. *Surf. Sci.* **566–568**, 554 (2004).
- [13] A. Opitz, B. Ecker, J. Wagner. *Organic Electron.* **10**, 1259 (2009).
- [14] A.S. Komolov, S.N. Akhremtchik, E.F. Lazneva. *Spectrochim. Acta A* **798**, 708 (2011).
- [15] R.H. Bube. *Photoelectronic properties of semiconductors.* Cambridge University Press, Cambridge (1992). P. 318.