

06

Фотоэлектронные процессы в гетеропереходах, образованных пленками органических материалов

© Ю.Г. Аляев, А.С. Комолов, М.В. Смирнов

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
E-mail: mutabor@altlinux.org

В окончательной редакции 24 января 2008 г.

Проведены исследования явлений фотопроводимости и фотоэда в гетероструктуре, образованной пленками донорного и акцепторного органических материалов. Обнаружено, что основным процессом, отвечающим за фотогенерацию и разделение носителей заряда, является распад фотовозбужденных молекулярных состояний в области интерфейса между донорным и акцепторным материалами. Установлено, что определяющее влияние на протекание фотоэлектронных процессов в данной гетероструктуре оказывает энергетическая структура электронных состояний на интерфейсе. Прослежена роль фотоиндуцированного межмолекулярного переноса заряда в формировании фотопроводимости в гетероструктуре.

PACS: 71.35.-y, 71.61.Ph, 72.40.+w, 73.20.-r

В настоящее время наблюдается значительный прогресс в области создания оптоэлектронных приборов с использованием многослойных структур на основе органических материалов [1]. Было показано, что на гетеропереходах, образованных донорным и акцепторным органическими материалами, наиболее эффективно проходит распад экситона, необходимый для освобождения носителей заряда [2]. В то же время вплоть до настоящего времени отсутствует полное понимание всех процессов, протекающих в органических материалах и влияющих на функционирование структур на их основе.

В нашей работе была проведена попытка исследовать фотоэлектронные процессы в гетероструктуре, в которой в качестве донорного материала был выбран фталоцианин меди (CuPc), а в качестве акцепторного — 3,4,9,10-тетракарбоксил-диангидрид перилена (PTCDA). Гете-

роструктура была создана методом термической сублимации порошков органических материалов из ячеек Кнудсена на вакуумном посту при давлении порядка 10^{-3} Па. Вначале на стеклянную подложку наносился полупрозрачный золотой контакт, затем осаждалась пленка РТСДА, поверх нее — пленка CuPc, а сверху наносился еще один полупрозрачный контакт. В качестве обоих контактов был выбран один и тот же материал — золото, чтобы исключить эффекты, связанные с различным материалом контактов. Кроме того, известно, что золото инертно по отношению к органическим материалам [3]. Помимо описываемой структуры были изготовлены еще две ячейки, содержащие пленки только одного вещества — РТСДА или CuPc между золотыми контактами. Толщина пленок органических материалов составляла несколько сотен нанометров — при таком значении толщины существенно снижается вероятность короткого замыкания из-за попадания золота в дефекты типа проколов, которые могут возникать при осаждении органических пленок [4].

Исследуемые образцы освещались светом металлогалогеновой лампы (имеющей сплошной спектр излучения в области от 350 до 3000 nm), пропущенным через кварцевый зеркальный монохроматор типа ЗМР-3. Мощность светового потока в рабочей области длин волн 370–1500 nm варьировалась в пределах от 0.1 до 1 mW/cm². Измерения зависимости фотоэдс от величины светового потока показали, что при таких значениях мощности зависимость фотоэдс от мощности близка к линейной, что в дальнейшем использовалось при нормировке спектральных зависимостей. Для каждого выбранного значения длины волны света записывалась ВАХ образца с помощью автоматизированного измерительного комплекса на основе многофункционального усилителя SR510 производства Stanford Research Systems и самодельного предусилителя с высоким выходным сопротивлением. Сопротивление полученных образцов лежало в пределах десятков-сотен мегаом. Дополнительно были измерены зависимости коэффициента оптического поглощения пленок РТСДА и CuPc на стеклянных подложках. Измерения проводились на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda Series.

Измерения показали, что образцы, содержащие пленку только одного из органических веществ, обладали линейной ВАХ и не обладали фотопроводимостью. Это означает, что механизмы собственной фотогенерации носителей заряда, основанные на автоионизации молекулярного возбужденного состояния [5], в РТСДА и CuPc имеют чрезвычайно

низкую эффективность, а процессы на границе пленка–золотой контакт также не вносят заметного вклада. Под термином „автоионизация“ понимается процесс, когда при поглощении кванта света электронно-дырочная пара рождается на молекуле, находящейся в объеме однородного материала, а ее диссоциация, приводящая к возникновению не связанных электрона и дырки, осуществляется либо за счет избытка энергии у электронно-дырочной пары, либо за счет приложенного внешнего электрического поля. Напротив, образец, содержащий гетеропереход между пленками PTCDA и CuPc, характеризовался нелинейной ВАХ. Также на этом гетеропереходе были обнаружены явления фотоэдс и фотопроводимости. Величина фотоэдс определялась непосредственно из ВАХ как значение потенциала, соответствующее нулевому значению тока через образец. Несмотря на то что ВАХ гетероструктуры была нелинейной, оказалось, что увеличение проводимости под действием света не зависит от значения приложенного к образцу напряжения. Таким способом было определено значение компоненты проводимости, вызванной поглощением света в каждой точке спектральной кривой.

Полученные спектральные зависимости фотоэдс и фотопроводимости, приведенные к постоянному числу падающих квантов в единицу времени, отображены на рис. 1, *a*. Для сравнения на рис. 1, *b* приведены спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения пленок PTCDA и CuPc. Знак фотоэдс соответствует появлению положительного потенциала со стороны пленки CuPc, а отрицательного — со стороны пленки PTCDA. Видно, что спектральная зависимость фотоэдс отражает основные особенности спектров оптического поглощения органических материалов, образующих гетеропереход. В области поглощения CuPc чувствительность структуры выше, что может объясняться тем, что свет падал со стороны пленки CuPc и соответственно частично поглощался, прежде чем достичь пленки PTCDA. Некоторое несоответствие между кривыми может объясняться тем, что толщина пленок существенно больше активной области, поглощение в которой приводит к появлению носителей заряда, следовательно часть света поглощается вне активной области [6]. Наш результат обнаруживает значительное сходство с ранее полученными результатами для системы PTCDA/CuPc [7]. Тем не менее наша система отличается тем, что контакты к обеим пленкам изготовлены из одного и того же металла (золота); также мы убедились в том, что на данных контактах фотоэлектронные явления не наблюдаются. Поэтому наши исследования

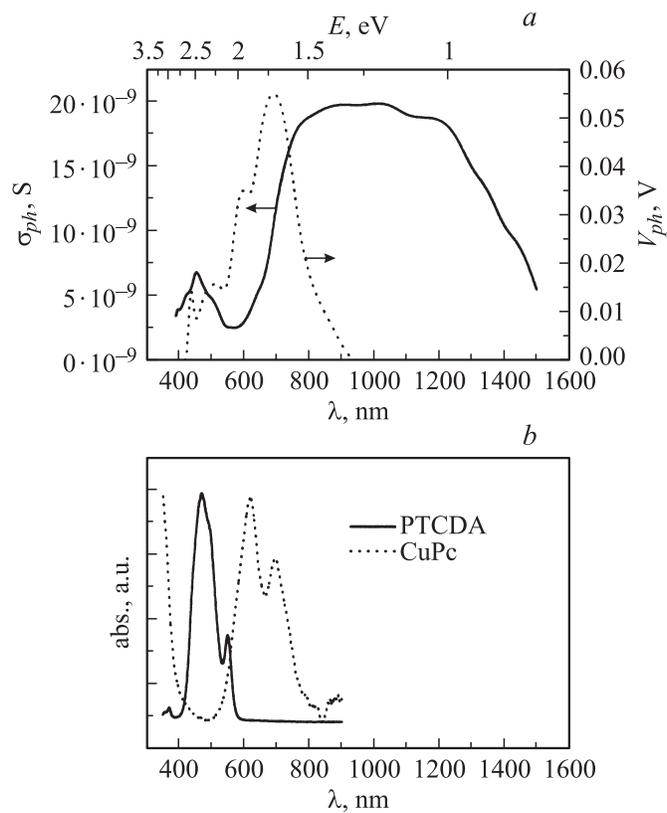


Рис. 1. *a* — спектральные зависимости фотопроводимости (сплошная кривая) и фотопотенциала (пунктирная кривая) в структуре Au/PTCDA/CuPc/Au. *b* — спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения пленок PTCDA (сплошная кривая) и CuPc (пунктирная кривая).

доказывают, что все процессы, приводящие к появлению фотоэда в гетероструктуре PTCDA/CuPc, происходят вблизи интерфейса между двумя органическими пленками.

Ранее методами электронной спектроскопии было установлено, что при формировании интерфейса CuPc/PTCDA структура электронных состояний материалов остается неизменной вплоть до интерфейса,

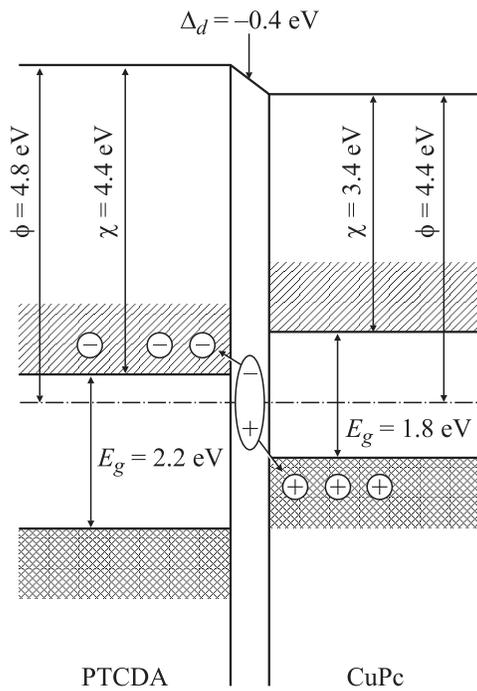


Рис. 2. Энергетическая диаграмма электронных состояний и схема протекания фотозлектронных процессов на интерфейсе PTCDA/CuPc. E_g — ширина энергетической щели в органических материалах; ϕ — работа выхода; χ — сродство к электрону, Δ_d — изменение работы выхода из-за наличия интерфейсного диполя.

а контактная разность потенциалов, возникающая из-за разных значений работы выхода материалов, компенсируется за счет формирования тонкого дипольного слоя на интерфейсе [8]. Эти данные использовались для построения диаграммы электронных состояний на интерфейсе (рис. 2), иллюстрирующей процессы, приводящие к возникновению фотоэдс. Поглощение света приводит к возникновению возбужденного состояния (молекулярного либо с переносом заряда) в одном из органических материалов. Данное состояние может достичь интерфейса, где вследствие различного энергетического положения заполненных и незаполненных

электронных состояний донорного (CuPc) и акцепторного (PTCDA) материалов происходит его распад, сопровождающийся пространственным разделением зарядов. При этом электроны скапливаются вблизи низшего незаполненного состояния PTCDA, а дырки — вблизи высшего заполненного состояния CuPc, что и приводит к формированию фотоэдс именно такого знака, который и наблюдался в эксперименте.

Как уже отмечалось, автоионизационные явления не приводят к появлению носителей заряда в пленках CuPc и PTCDA, поэтому фотопроводимость в гетероструктуре PTCDA/CuPc также возникает за счет распада фотовозбужденного состояния на гетеропереходе с последующим разделением носителей заряда. При рассмотрении спектральной зависимости фотопроводимости обращает на себя внимание тот факт, что фотопроводимость имеет широкий максимум, расположенный в области энергий квантов, меньших, чем значения оптической энергетической щели обоих органических материалов. Для объяснения этого факта можно предположить, что вклад в фотопроводимость вносит поглощение света с одновременным переносом заряда от донорной к акцепторной молекуле. Обратное описываемому явление — излучательная рекомбинация носителей заряда — широко известно [9,10], а сами возбужденные состояния с участием донорной и акцепторной молекул получили название эксиплексов. Как видно из приведенной на рис. 2 энергетической диаграммы, расстояние от высшей заполненной молекулярной орбитали CuPc до низшей незаполненной молекулярной орбитали составляет 1.2 eV, кроме того, в поглощении могут участвовать и отдельные локализованные состояния, располагающиеся в энергетической щели материалов. По-видимому, внутреннего электрического поля на интерфейсе PTCDA/CuPc недостаточно для диссоциации этих состояний и разделения носителей заряда, поэтому при энергии квантов меньшей 1.4 eV (поглощение которых приводит к возникновению сильносвязанных возбужденных состояний) фотопотенциал отсутствует. В то же время внешнее электрическое поле, приложенное к интерфейсу, облегчает диссоциацию связанных возбужденных состояний, поэтому явление фотопроводимости начинает наблюдаться при больших длинах волн возбуждающего света, чем фотоэдс.

Таким образом, в результате исследований было установлено, что фактором, определяющим протекание фотоэлектронных процессов в гетероструктурах, образованных пленками органических материалов,

является структура электронных состояний на интерфейсе между двумя органическими материалами. Впервые обнаружено, что существенную роль в возникновении фотопроводимости играет фотоиндуцированный перенос заряда между донорной и акцепторной молекулами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-03-33237).

Список литературы

- [1] *Peumans P., Yakimov A., Forrest S.R.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. N 7. P. 3693.
- [2] *Yu G., Heeger A.J.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 78. N 7. P. 4510.
- [3] *Hirose Y., Wu C.I., Aristov V.* et al. // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 113/114. P. 291.
- [4] *Suemori K., Miyata T., Yokoyama M.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. N 25. P. 6269.
- [5] *Силиньи Э.А., Курик М.В., Чанек В.* Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Рига: Занатне, 1988. Гл. 5. С. 241.
- [6] *Petrirsch K., Dittmer J.J., Marseglia E.A.* et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Sells. 2000. V. 61. P. 63.
- [7] *Tang C.W.* // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 48. N 2. P. 183.
- [8] *Комолов С.А., Лазнева Э.Ф.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 19. С. 13.
- [9] *Yang Y., Q. Pei Q.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. N 15. P. 1926.
- [10] *Itano K., Ogawa H., Shiota Y.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. N 6. P. 636.