

06:09

Определение края оптического поглощения в органических полупроводниковых композитах с объемным гетеропереходом методом постоянного фототока

© В.В. Малов, А.Г. Казанский, М.В. Хенкин, А.Р. Тамеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва
E-mail: vladimir.vl.malov@gmail.com

Поступило в Редакцию 13 апреля 2014 г.

Исследованы спектральные зависимости фотопроводимости в тонких слоях полисопряженных полимеров (PCDTBT, PTB7) и их композитов с производным фуллерена (PC₇₀BM), которые перспективны для разработок органических солнечных элементов. Установлено, что в полимерном композите по сравнению с полимером фотопроводимость выше во всем исследованном спектральном диапазоне, а край спектра фотопроводимости смещен в длинноволновую область спектра. Использование метода постоянного фототока позволило получить спектральные зависимости коэффициентов поглощения и определить оптическую ширину запрещенной зоны исследованных материалов.

За последнее время достигнуты значительные успехи в разработке органических солнечных элементов на основе полимерных композитов. В частности, уже созданы солнечные элементы с КПД фотопреобразования, равным 10.6% [1], что сопоставимо со значением КПД широко применяемых тонкопленочных элементов на основе аморфного кремния. Такие результаты получены благодаря использованию композитов, в которых формируется так называемый объемный гетеропереход (ОГП) на границе взаимно проникающих фаз электронодонорного полимера и электроноакцепторного производного фуллерена. Особенность поглощения света носителями заряда в органических полупроводниках состоит в том, что межзонное поглощение при комнатной температуре приводит не к появлению в них свободных носителей заряда —

электронов и дырок, а к возникновению нейтральной частицы — экситона Френкеля. Это связано с достаточно малым значением диэлектрической постоянной в органических полупроводниках (около 3–4 [2]) и соответственно относительно большой кулоновской энергией связи (до 0.5 eV [3,4]), генерированной светом электронно-дырочной пары. Длина диффузии экситонов в органической (полимерной) среде не превышает 13–15 nm [5], что лимитирует толщину слоев при формировании плоского гетероперехода и тем самым эффективность солнечного элемента на его основе. Поэтому формирование в активном слое солнечного элемента объемного гетероперехода увеличивает вероятность достижения экситоном границы раздела фаз донорного и акцепторного компонентов ОГП и пространственного разделения электронно-дырочной пары. При одинаковой площади электродов площадь поверхности соприкосновения донорного и акцепторного материалов в слое ОГП выше, чем в плоском гетеропереходе, поэтому концентрация фотогенерированных носителей в нем тоже выше.

В большинстве работ, посвященных ОГП, основное внимание уделяется практической проблеме создания фотовольтаических устройств на их основе с максимальным КПД фотопреобразования. В то же время физические процессы, определяющие их работу, в частности генерация неравновесных носителей заряда, их перенос и рекомбинация в слое с ОГП, исследованы в значительно меньшей степени. При этом практически во всех опубликованных работах электрические и фотоэлектрические измерения выполнены на образцах с сэндвичевой конфигурацией электродов, обладающих различной работой выхода. В этом случае можно ожидать существенного влияния на измеряемые величины явлений, связанных с используемыми электродами (например, нелинейности ВАХ). Поэтому для получения фундаментальной информации об электрических и фотоэлектрических свойствах пленок органических материалов, содержащих ОГП, важно проведение измерений их электрических и фотоэлектрических параметров на образцах с планарным расположением контактов. При этом для понимания роли ОГП в процессах фотогенерации носителей заряда представляет интерес провести сравнительные исследования для композитов и составляющих их полимерных полупроводников.

В данной работе исследовались композиты на основе тиофенсо-держащих полимеров, имеющих систему π -сопряженных электронов, и производного фуллерена, которые формируют донорно-акцепторный объемный гетеропереход. В качестве акцепторного материала мы

использовали производный фуллерена PC₇₀BM ([6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester, поставщик SES Research). В качестве донорного материала были выбраны 2 наиболее интенсивно исследуемых в последнее время полимерных полупроводника — поли[[4,8-бис[(2-этилгексил)окси]бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен-2,6-диил][3-флуоро-2-[(2-этилгексил)карбонил]тиено[3,4-*b*]тиофендиил]] (poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-*b*] thiophenediyl]]) (PTB7, поставщик 1-Material Inc.) и поли[N-9'-гептадеканил-2,7-карбазол-альт-5,5-(4',7'-ди-2-тиенил-2',1',3'-бензотиадиазол)] (poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]) (PCDTBT, поставщик Ossila Ltd.). Смесь композита PTB7:PC₇₀BM и PCDTBT:PC₇₀BM, в весовом соотношении 1:1.5 и 1:4 соответственно, растворяли в хлорбензоле и перемешивали в течение 12 h. Тонкослойное покрытие на кварцевое стекло наносили методом полива раствора на подложку и последующим раскручиванием. Пленки высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение суток. Толщину слоев измеряли с помощью атомно-силового микроскопа Vermad 2000. Ее значения лежат в пределах от 50 nm для чистых полимеров до 100 nm для композитов. На поверхность пленок наносили электроды посредством последовательного термического напыления слоя золота (20 nm) и слоя алюминия (40 nm). Длина электродов составляла 10 mm, межэлектродное расстояние — 0.5 mm. Электрические и фотоэлектрические измерения проводились в условиях линейной вольт-амперной зависимости при поданном на образец напряжении 5 V. Все измерения выполнялись на воздухе при комнатной температуре.

Для получения спектральных зависимостей коэффициента поглощения пленок (α) в области края поглощения был использован метод постоянного фототока (МПФ) [6]. Данный метод основан на измерении фотопроводимости и широко применяется для получения спектральных зависимостей α в тонких пленках фоточувствительных аморфных полупроводников. Он позволяет избавиться от влияния спектральной зависимости времени жизни носителей заряда на измеряемую спектральную зависимость фотопроводимости.

На рис. 1 показаны спектральные зависимости фотопроводимости ($\Delta\sigma_{ph}$), нормированной на число падающих квантов света (N), для пленочных образцов полимеров PTB7 и PCDTBT и их композитов с производным фуллерена PC₇₀BM. Как видно из рисунка, во всем исследованном спектральном диапазоне фотопроводимость полимеров

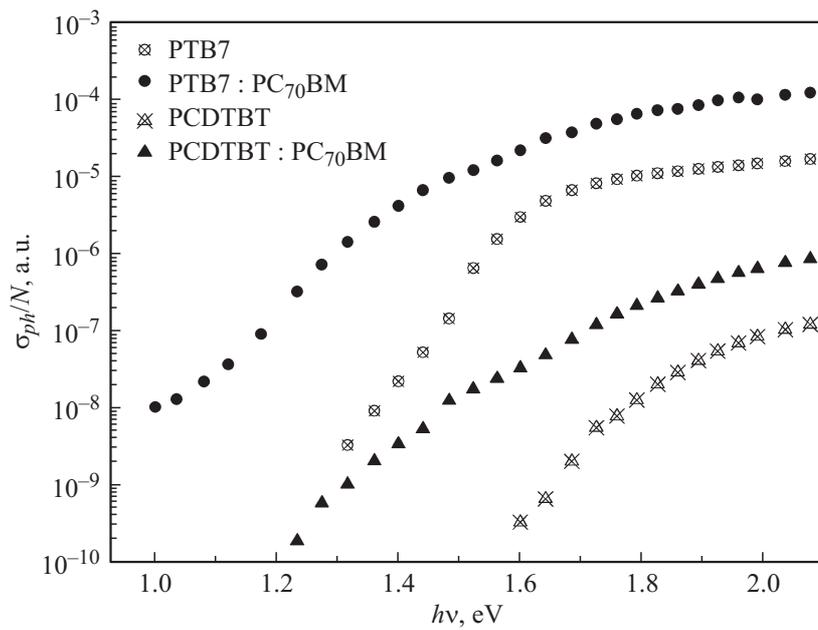


Рис. 1. Спектральные зависимости фотопроводимости в относительных единицах для пленок полимеров PTB7, PCDTBT и их смесей с PC70BM.

PTB7 и PCDTBT меньше, чем фотопроводимость соответствующих им композитов с PC70BM. Этот результат подтверждает существующее в настоящее время представление о том, что смесь донорного и акцепторного материалов, формирующих объемный гетеропереход, приводит к эффективному разделению генерированных светом экситонов на свободные электроны и дырки в области гетероперехода и, как следствие, к увеличению фотопроводимости материала. Отметим, что среди исследованных материалов максимальная фотопроводимость в видимой области спектра наблюдается для композита PTB7:PC70BM.

Из рис. 1 также видно, что в пленках полимерных композитов наблюдается смещение края фотопроводимости в область меньших энергий квантов по сравнению с результатами, полученными для исходных полимеров. В настоящее время отсутствует однозначное объяснение смещения края фотопроводимости в длинноволновую область

спектра в смесях с ОГП по сравнению с краем фотопроводимости в формирующих их органических материалах [7]. В большинстве работ предполагается, что это связано с генерацией экситонов в области ОГП через так называемые состояния с переносом заряда с энергией образования, меньшей, чем энергия образования экситонов в составляющих смесь материалах [8,9].

Результаты измерений спектральной зависимости коэффициента поглощения в области края поглощения, выполненного с помощью МПФ, представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что край поглощения полимерных композитов сдвинут в область больших длин волн по сравнению с краем поглощения для исходных полимеров.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения в неупорядоченных полупроводниках позволяют определить оптическую ширину запрещенной зоны, если известно распределение плотности электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости исследуемого материала. Для большинства аморфных неорганических полупроводников предполагается, что распределение плотности состояний от энергии в зонах имеет корневую зависимость. В этом случае, согласно работе [10], спектральная зависимость коэффициента поглощения имеет вид

$$\alpha \sim \frac{1}{h\nu} (h\nu - E_{opt})^2, \quad (1)$$

где $E_{opt} = (E_C - E_V)$ — оптическая ширина запрещенной зоны, а E_C и E_V — соответственно край зоны проводимости и валентной зоны. Построив график зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$ и экстраполируя линейный участок к оси абсцисс, можно получить оптическую ширину запрещенной зоны E_{opt} . Авторы работы [11], в которой исследованы полисопряженные тиофенодержажие полимеры и композиты на их основе, предположили корневые зависимости для распределения плотности электронных состояний в энергетической зоне, соответствующей верхней занятой молекулярной орбитали, и энергетической зоне, соответствующей нижней свободной молекулярной орбитали. Если данное предположение справедливо для распределения плотности электронных состояний в зонах исследованных нами материалов, то возможно применение метода Тауца [10] для определения их оптической ширины запрещенной зоны. На рис. 3 приведены спектральные зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2}$, построенные с использованием полученных спектральных зависимостей коэффициента поглощения, и определенные методом Тауца значения энергетического зазора E_{opt} .

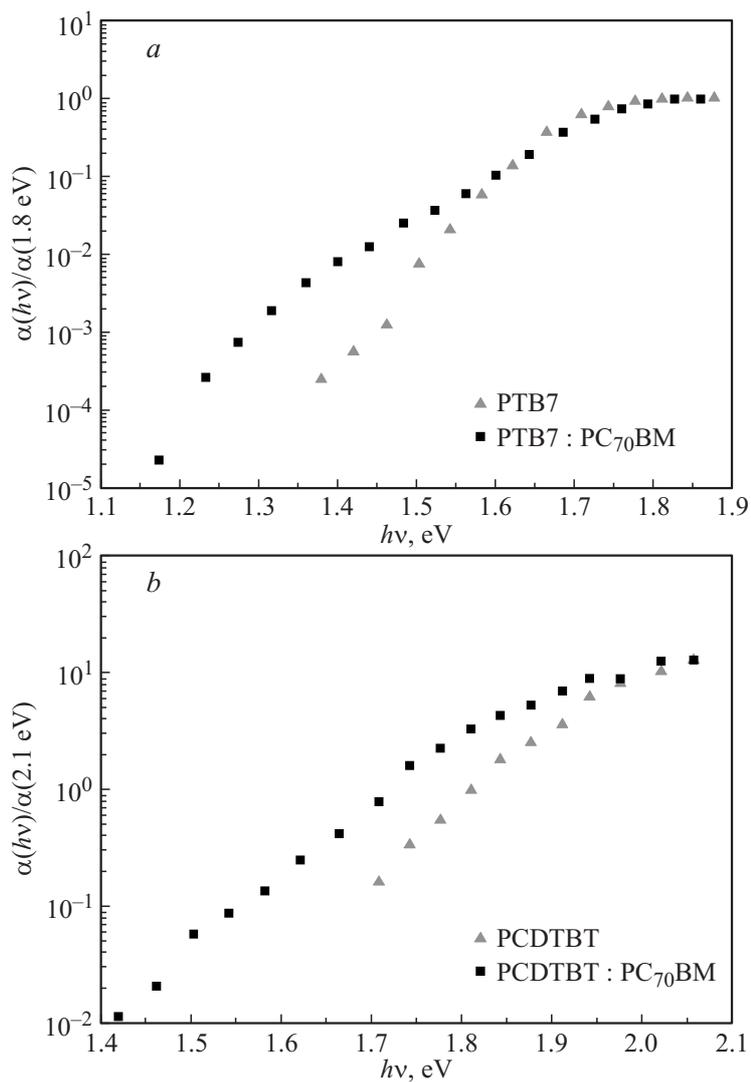


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента поглощения в относительных единицах, полученные методом постоянного фототока для пленок полимеров PTB7 (a), PCDTBT (b) и их смесей с PC₇₀MB (a, b).

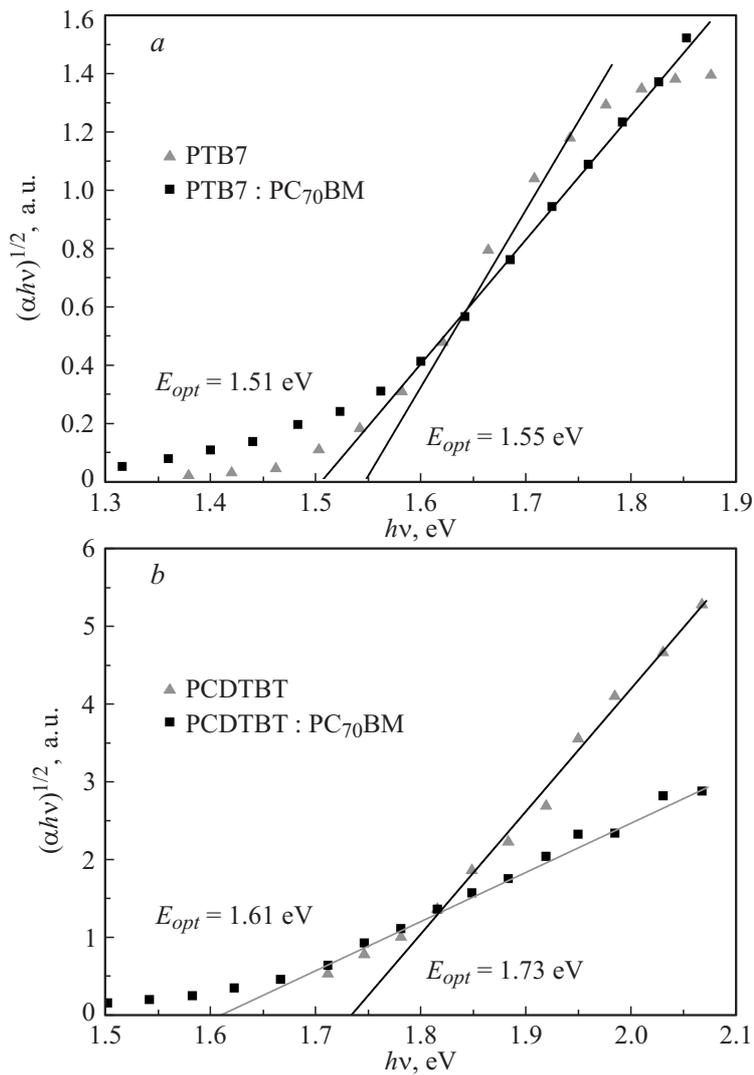


Рис. 3. Спектральные зависимости $(\alpha hv)^{1/2}$ для пленок полимеров РТВ7 (а), РСДТВТ (б) и их соединений с РС₇₀ВМ (а, б).

Как и следовало ожидать, полученное значение E_{opt} для каждой смеси меньше, чем значение E_{opt} для соответствующего ей полимера в отдельности. Соотношение полученных для исходных полимеров значений E_{opt} качественно согласуется с литературными данными: $E_{opt}(PCDTBT) > E_{opt}(PTB7)$. Заметим, что полученные нами значения E_{opt} , равные 1.55 eV для PTB7 и 1.75 eV для PCDTBT, несколько меньше соответствующих значений, определенных методом циклической вольтамперометрии, — 1.84 eV для PTB7 [12] и 1.9 eV для PCDTBT [13]. Это может быть связано с возможной неточностью определения значений E_{opt} , полученных из анализа циклических вольтамперограмм, допускающего достаточно широкий интервал отклонений значений E_{opt} .

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение электроноакцепторного производного фуллерена (PC₇₀BM) в электронодонорный полимер (PCDTBT или PTB7) увеличивает фотопроводимость и смещает край поглощения в длинноволновую область, что, по-видимому, связано с генерацией экситонов на границе объемного гетероперехода. Использование метода постоянного фототока позволило получить спектральные зависимости коэффициента поглощения исследованных материалов и определить из их анализа значения оптической ширины запрещенной зоны, которые согласуются с данными, приведенными в литературе.

Список литературы

- [1] You J., Dou L. // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 1446.
- [2] Baessler H., Kohler A. // Top. Curr. Chem. 2012. V. 312. P. 1–66.
- [3] Knupfer M. // Appl. Phys. A. 2003. V. 77. P. 623–626.
- [4] Deibel C., Mack D. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 085 202.
- [5] Wang H. // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 2280.
- [6] Vanecek M., Kochka J. // Solid State Commun. 1981. V. 39. P. 1199–1202.
- [7] Beenken W.J.D., Herrmann F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 16 494.
- [8] Piliago C., Loi M. A. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 4141.
- [9] Chiechi R. C., Havenith R.W.A. // Mater. Today 2013. V. 16. P. 281–289.
- [10] Tauc J. // Phys. Stat. Sol. 1996. V. 15. P. 627.
- [11] Street R.A., Song K.W. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 165 207.
- [12] Liang Y., Xu Z. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. E135–E138.
- [13] Blouin N., Michaud A., Leclerc M. // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 2295–2300.