

Исследование влияния внедрения фталоцианина меди в качестве второго донора на характеристики фоточувствительных структур с объемным гетеропереходом на основе PCDTBT и PC₆₁BM

© Н.А. Хоршев, М.Д. Павлова, И.А. Ламкин, Е. Левин, А.Э. Дегтерев, С.А. Тарасов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“
им. В.И. Ульянова (Ленина),
197022 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: nakhorshev@etu.ru

Поступила в редакцию 23.10.2023 г.

В окончательной редакции 21.11.2023 г.

Принята к публикации 14.12.2023 г.

Представлен процесс создания и исследование фоточувствительных структур на основе органического акцептора [6,6]-метилового эфира фенил-С₆₁-масляной кислоты (PC₆₁BM) и доноров поли[N-9'-гептадеканил-2,7-кар-базол-альт-5,5-(4',7'-ди-2-тиенил-2',1',3'-бензотиадиазола)] (PCDTBT) и фталоцианина меди (CuPc). Получены фоточувствительные структуры типа FTO/PCDTBT:PC₆₁BM/InGaSn, спектральный отклик которых лежит в диапазоне от 450 до 750 nm, и FTO/PCDTBT:CuPc:PC₆₁BM/InGaSn, для которых с помощью введения дополнительного донора удалось уширить спектральный отклик до диапазона от 400 до 850 nm. Сделано предположение об образовании дополнительных энергетических уровней в структуре и непрямозонных переходов между органическими донорами, вследствие чего происходит уширение спектрального отклика как в коротковолновой, так и в длинноволновой областях спектра. Почти в 3 раза увеличена максимальная чувствительность структуры вследствие увеличения количества эффективных путей переноса носителей заряда к контактам и уменьшения энергии потенциальных барьеров в структуре. Добавление в структуру дополнительного донора привело к увеличению токов обратной и прямой ветвей ВАХ, уменьшению уровня собственных шумов и увеличению тока короткого замыкания. Созданная в работе структура FTO/PCDTBT:CuPc:PC₆₁BM/InGaSn обладает высоким потенциалом для создания высокоэффективных фотодетекторов видимого и ближнего инфракрасного диапазонов.

Ключевые слова: фотодетекторы, органические полупроводники, фталоцианины, видимый диапазон, инфракрасное излучение.

DOI: 10.61011/OS.2023.12.57408.5683-23

Введение

В настоящее время высокоэффективные фотоприемники видимого и ближнего инфракрасного (ИК) диапазонов спектра используются во многих оптоэлектронных приложениях, таких как: системы связи, визуализация, спектроскопия, медицинская диагностика, дистанционное зондирование атмосферы и контроль окружающей среды, космические исследования и т.д. [1]. Как правило, в данных областях применяются фотоприемники на основе неорганических полупроводниковых материалов, которые требуют для производства сложное технологическое оборудование и процессы, что сказывается на конечной стоимости прибора [2]. Эти недостатки могут быть нивелированы путем использования органических полупроводниковых материалов, которые сочетают в себе возможность регулирования ширины запрещенной зоны, достаточно низкую стоимость сырья и процессов производства, а также возможность создания гибких устройств, поэтому фотоприемники на основе органических материалов являются многообещающей альтернативой применяемым в настоящее время устройствам [3–5].

Для создания высокочувствительных фотодетекторов видимого и ближнего ИК диапазонов спектра необходимо таким образом подобрать материалы, чтобы полученные образцы обладали высоким поглощением в заданном диапазоне спектра, обеспечивалась эффективная генерация экситонов и их диссоциация, с последующим переносом свободных носителей зарядов к соответствующим электродам с минимальной рекомбинацией, что обеспечивается комплементарностью НОМО (Highest Occupied Molecular Orbital, верхняя занятая молекулярная орбиталь) и LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, нижняя свободная молекулярная орбиталь) уровней используемых органических материалов. Для создания образцов была выбрана концепция активного слоя с объемным гетеропереходом, в котором донор-акцепторные переходы находятся на расстоянии меньше диффузионной длины экситона, за счет предварительного смешения материалов в объеме общего растворителя.

Для улучшения транспортных свойств, уменьшения вероятности рекомбинации разделённых носителей заряда, а также расширения рабочего диапазона спектра могут использоваться многокомпонентные структуры, содержащие три компонента в активных слоях. В за-

висимости от роли третьего компонента получают органические фоточувствительные структуры с одним донором и двумя акцепторами и двумя донорами с одним акцептором. Обычно в качестве дополнительного слоя выбираются материалы со спектрами поглощения, смещенными относительно основных материалов, для достижения более широкого диапазона поглощения. Кроме того, необходимо также учитывать, имеют ли материалы схожие уровни энергии для предотвращения глубокого захвата заряда. В то же время хорошая совместимость между несколькими компонентами благоприятно сказывается на морфологии активных слоев, что является важным фактором при создании эффективных фоточувствительных структур с низким темновым током [6]. Однако тройные структуры состава, исследуемого в данной работе, ранее не изучались.

1. Эксперимент

Для создания фоточувствительных структур с объемным гетеропереходом в качестве органического акцептора была выбрана производная фуллерена — PC₆₁BM, являющаяся одним из наиболее широко используемых материалов с дырочной электропроводностью для создания высоко производительных органических фотоэлектронных устройств [7], энергии его HOMO и LUMO уровней составляют соответственно 6.1 и 3.7 eV. Хорошо известно, что кристалличность этого материала в смеси полимер/PC₆₁BM играет решающую роль в фотоэлектрическом преобразовании, а высокая растворимость в таких типичных растворителях как хлорбензол, толуол и хлороформ обеспечивает высокое качество морфологии поверхности органических фотоэлектрических устройств [8].

Для исследования спектров фоточувствительности и вольтамперных характеристик структуры наносились на проводящие подложки, в качестве которых использовалось стекло с предварительно нанесенным слоем FTO. Данный проводящий слой был выбран из-за близости его работы выхода к энергиям HOMO уровней донорных материалов. В качестве второго контакта был использован эвтектический сплав на основе галлия, индия и олова (InGaSn), так как его работа выхода в 4.5 eV близка к энергии LUMO уровня используемого органического акцептора.

В качестве органического донора был выбран PCDTBT, являющийся одним из наиболее широко изученных донорных органических полимеров, который обладает достаточно высокой растворимостью, большой внутренней квантовой эффективностью, высокой эффективностью преобразования мощности и термической стабильностью [9], энергии его HOMO и LUMO уровней близки к соответствующим уровням PC₆₁BM и составляют 5.5 и 3.6 eV. Однако фоточувствительные структуры на основе данного органического донора обладают недостаточно высокой чувствительностью в уз-

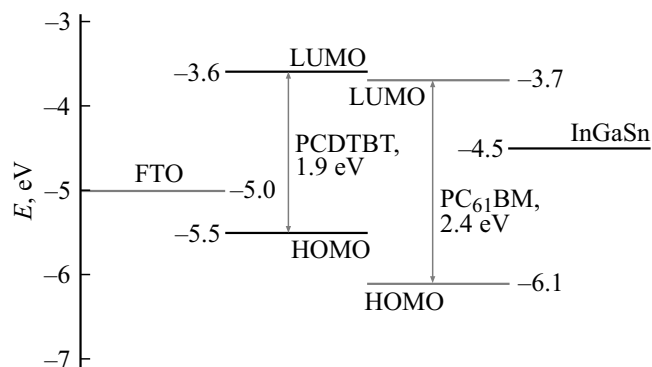


Рис. 1. Энергетическая диаграмма структуры FTO/PCDTBT:PC₆₁BM/InGaSn.

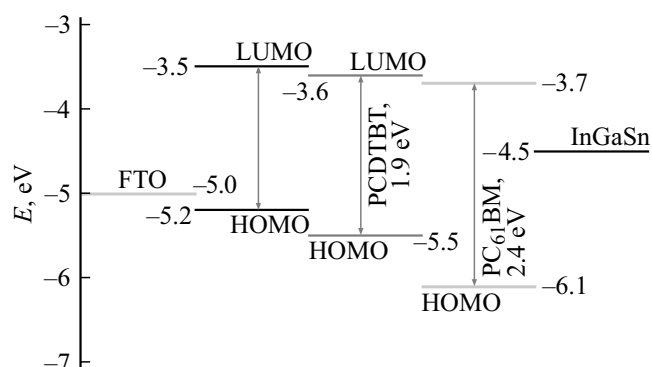


Рис. 2. Энергетическая диаграмма структуры FTO/PCDTBT:CuPc:PC₆₁BM/InGaSn.

ком спектральном диапазоне [10], для компенсации этих недостатков в качестве дополнительного донора был использован CuPc, обладающий высоким коэффициентом поглощения в более длинноволновой области спектра относительно PCDTBT [11], что теоретически может уширить спектр фоточувствительности. Энергии HOMO и LUMO уровней CuPc составляют соответственно 5.2 и 3.5 eV, при этом энергия его HOMO уровня лежит между работой выхода оксида олова, легированного фтором, (FTO) равной 5 eV, использованного в качестве одного из электродов, и энергией HOMO уровня PCDTBT, что должно обеспечить более эффективный транспорт носителей заряда, таким образом, добавление в структуру дополнительного органического донора в виде CuPc должно привести к увеличению чувствительности создаваемых структур. Энергетическая диаграмма структуры на основе FTO/PCDTBT:PC₆₁BM/InGaSn приведена на рис. 1.

После внесения в структуру второго донора в виде CuPc энергетическая диаграмма приобретает вид, представленный на рис. 2. Заметно, что, как отмечалось ранее, с таким расположением энергетических уровней перенос носителей зарядов к соответствующим электродам упрощается.

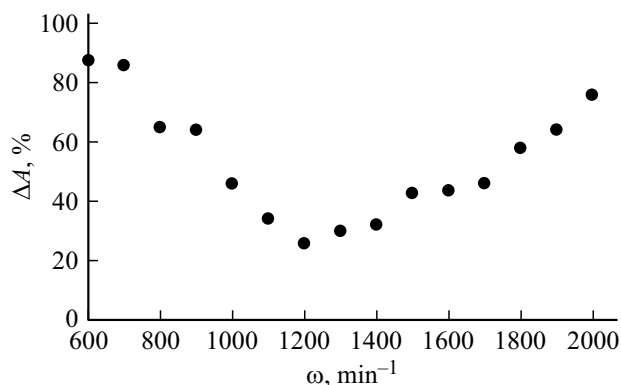


Рис. 3. Влияние скорости вращения подложки на средний разброс коэффициента поглощения по поверхности образцов.

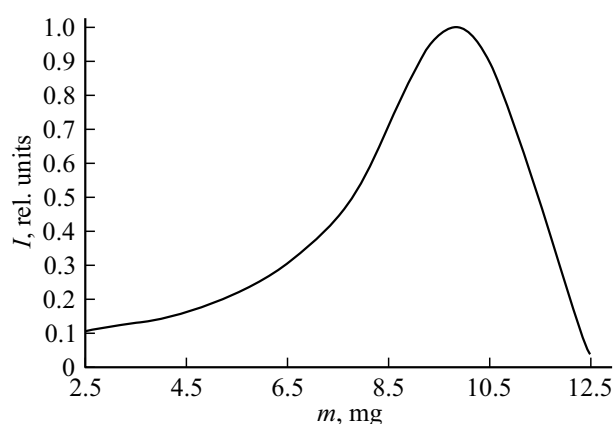


Рис. 4. Зависимость фототока структуры FTO/PCDTBT:CuPc:PC₆₁BM/InGaSn от массы CuPc в смеси.

Для создания фоточувствительных структур видимого диапазона спектра с объемным гетеропереходом органические материалы растворялись в объеме общего растворителя, в качестве которого был выбран хлорбензол из-за высокой растворимости в нем всех используемых в работе органических материалов. Подготовленный раствор состоял из 4 mg PCDTBT, 16 mg PC₆₁BM и 1 ml хлорбензола, аналогичное соотношение было использовано в работе [12] для получения структуры PCDTBT:PC₇₁BM. Тонкие фоточувствительные пленки наносились с использованием метода центрифугирования. Экспериментально установлено, что нанесение данных органических материалов при скорости вращения центрифуги в 1200 min⁻¹ оптимально для получения равномерных по толщине пленок с высоким коэффициентом поглощения. При такой скорости вращения подложки в процессе нанесения раствора обеспечивается наименьший средний разброс коэффициента поглощения на поверхности образца, что продемонстрировано на рис. 3 и соответственно удается добиться наиболее равномерного распределения материала по поверхности.

Для создания образца со вторым донором в смесь было добавлено 10 mg CuPc и 0.5 ml хлорбензола, что

оказалось оптимальным количеством при данном соотношении уже использованных материалов, так как при добавлении именно такого количества материала были получены наибольшие значения фототоков образцов, как это показано на рис. 4.

После нанесения образцы подвергались отжигу при температуре 100°C, выбранной из-за структурных свойств PCDTBT, у которого все алкильные цепи закреплены на одном и том же сегменте. Это позволяет соединяться свободной от алкила стороне PCDTBT, однако при повышении температуры эта особенность постепенно пропадает и происходит другое упорядочение, указывающее на фазовый переход внутри PCDTBT-фазы, завершающийся при температуре примерно 140°C [13].

2. Анализ результатов

На рис. 5 представлены спектры поглощения нанесенных тонких пленок на основе PCDTBT, PC₆₁BM и CuPc, а также их смесей — PCDTBT:PC₆₁BM и PCDTBT:CuPc:PC₆₁BM. Пленка на основе PCDTBT обладает достаточно высоким поглощением во всем видимом диапазоне длин волн, а наибольшее поглощение наблюдается на длинах волн ~ 530–620 nm, наибольшее же поглощение пленки на основе PC₆₁BM приходится на сине-зеленую область спектра, таким образом, смесь этих материалов должна обладать высоким поглощением во всем видимом диапазоне спектра. Как видно, изготовленные образцы на основе PCDTBT:PC₆₁BM имеют достаточно высокое поглощение в диапазоне длин волн 400–650 nm с пиками поглощения на длинах волн 425 и 565 nm. Экспериментальные исследования показали появление сравнительно узкого максимума в спектре поглощения смеси PCDTBT:PC₆₁BM на длине волны 425 nm. Его наличие объясняется объединением процессов поглощения в материалах, при этом поглощение на длинах волн 450–500 nm в PC₆₁BM уменьшается в двойной структуре, что может объясняться переключением

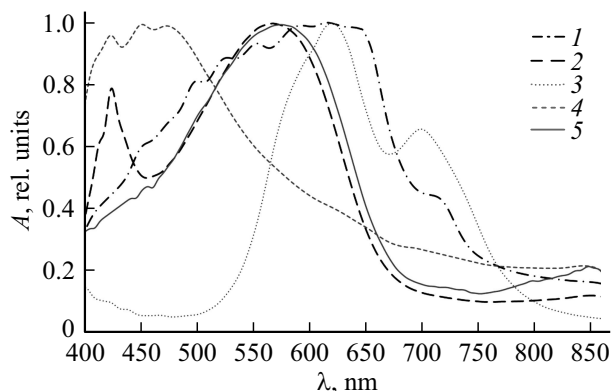


Рис. 5. Спектры поглощения синтезированных в работе образцов на основе чистых материалов и смесей PCDTBT:CuPc:PC₆₁BM (1), PCDTBT:PC₆₁BM (2), CuPc (3), PC₆₁BM (4) и PCDTBT (5).

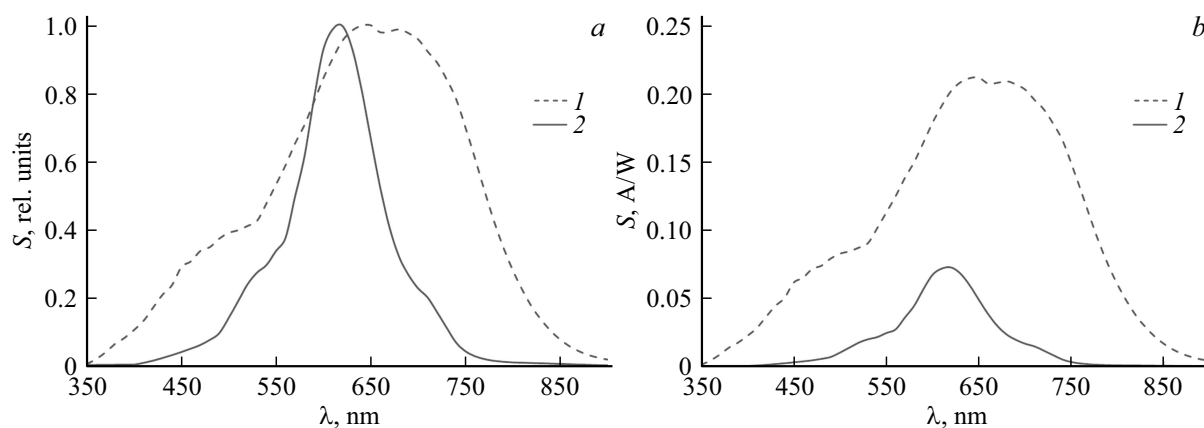


Рис. 6. Спектры фоточувствительности структур типа FTO/PCDTBT:CuPc:PC₆₁BM/InGaSn (1) и FTO/PCDTBT:PC₆₁BM/InGaSn (2) в относительных (а) и абсолютных (б) единицах.

чением переходов на PCDTBT. Еще нагляднее этот эффект наблюдается в тройной структуре, в которой поглощение в PC₆₁BM минимально. Как указано ранее, для увеличения фотоотклика в длинноволновой области в структуру был добавлен CuPc, обладающий высоким поглощением в диапазоне длин волн 550–750 nm. Полученная пленка на основе PCDTBT:CuPc:PC₆₁BM обладает высоким поглощением в диапазоне длин волн 400–750 nm. Как ожидалось, с помощью добавления в структуру CuPc удалось уширить спектр поглощения в сторону больших длин волн.

После исследования спектральных характеристик коэффициента поглощения были исследованы фоточувствительные структуры с объемным гетеропереходом. Для созданных образцов типа FTO/PCDTBT:PC₆₁BM/InGaSn и FTO/PCDTBT:CuPc:PC₆₁BM/InGaSn были исследованы спектры фоточувствительности, приведенные на рис. 6, для первой структуры он охватывает весь видимый диапазон спектра и имеет максимум фоточувствительности на длине волны 620 nm, что соответствует оптическим переходам в PCDTBD, обладающего шириной запрещенной зоны в 1.9 eV, при этом наибольшее значение фоточувствительности для данного образца составило 72 mA/W. Вторая структура с добавлением к смеси CuPc, является чувствительной во всем видимом диапазоне спектра, а также захватывает часть ближней ИК области (от 400 до 850 nm), как представлено на рис. 6, а. Уширение спектра фоточувствительности структуры обусловлено следующими процессами: поглощения фотонов за счет внутрицентровых переходов в CuPc аналогично описанным в работе [14] и, исходя из зонной диаграммы структуры, было сделано предположение о наличии переходов между PCDTBT и CuPc. Такие переходы приводят к образованию экситонов с большими энергиями, что объясняет уширение в синей области спектра, а также экситонов с меньшими энергиями в сравнении со структурой с одним органическим донором. К тому же за счет взаимного расположения энергетических уровней

CuPc, вероятно, выступает как канал, облегчающий транспорт дырок, сгенерированных в PCDTBT, к аноду, одновременно за счет большего значения энергии НОМО уровня, являясь барьером для электронов. Таким образом, снижается вероятность рекомбинации носителей заряда и улучшается их сбор, что приводит к увеличению уровня фоточувствительности во всем спектральном диапазоне. На спектре фоточувствительности, представленном на рис. 6, б, наблюдается пик на длине волны около 620 nm, характерный для структуры без CuPc, обусловленный оптическими переходами PCDTBT, смещенный в область больших длин волн из-за влияния CuPc на структуру PCDTBT, в следствие чего происходит поглощение фотонов с переходами между уровнями двух доноров, энергия которых при этом меньше, чем при оптических переходах внутри PCDTBT. При этом появляется дополнительный максимум на длине волны 680 nm, который объясняется оптическими переходами в CuPc, наибольшее значение фоточувствительности данной структуры составило 210 mA/W.

Введение в структуру дополнительного донора (CuPc) позволило, как и предполагалось, уширить спектр фоточувствительности, а также увеличить фотоотклик практически в 3 раза, как показано на рис. 6, а, что обусловлено образованием в тройной структуре с объемным гетеропереходом дополнительного гетероперехода между CuPc и PC₆₁BM, обеспечивающего более эффективную диссоциацию экситонов, а также более эффективному транспорту носителей заряда к контактам из-за большого количества эффективных путей переноса аналогично тому, как это описано в работе [6], и уменьшению потенциальных барьеров из-за положения энергетического уровня CuPc между энергетическими уровнями PCDTBT и контакта в структуре. Вследствие этого увеличивается количество фотогенерированных носителей заряда, приходящих к контактам, что приводит к существенному увеличению фототока. Одной из основных проблем достижения высокой эффективности у тандемных фоточувствительных структур является разность в напряжениях

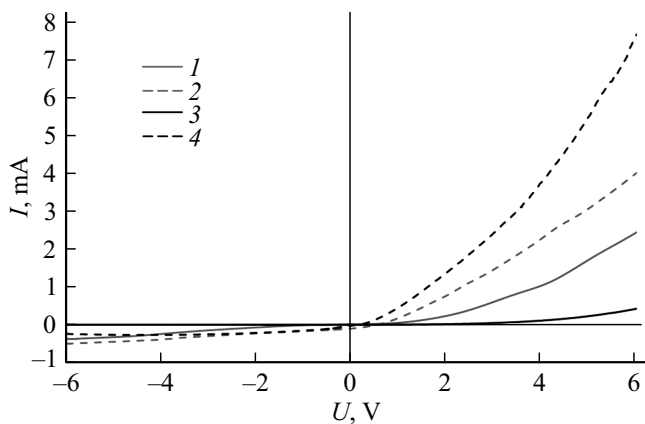


Рис. 7. ВАХ образцов на основе структур типа FTO/PCDTBT:PC₆₁BM/InGaSn: 1 — темновая ветвь, 2 — световая ветвь, и FTO/PCDTBT:CuPc:PC₆₁BM/InGaSn: 3 — темновая ветвь, 4 — световая ветвь.

разомкнутой цепи для разных материалов [15]. Однако в структуре FTO/PCDTBT:CuPc:PC₆₁BM/InGaSn данный недостаток нивелируется благодаря смешиванию материалов, что приводит к уравниванию напряжения и соответственно увеличению фоточувствительности структуры.

С целью определения электрических характеристик создаваемых образцов было произведено исследование ВАХ структур типа FTO/PCDTBT:PC₆₁BM/InGaSn и FTO/PCDTBT:CuPc:PC₆₁BM/InGaSn, которые представлены на рис. 7, возрастание тока при подаче прямого смещения на структуру объясняется образованием из-за облучения фотогенерированных дополнительных носителей заряда, однако, первая структура обладает невысокими рабочими характеристиками и достаточно высоким уровнем шумов в сравнении с рабочими токами, что связано с малым количеством образованных при засветке носителей заряда, в сравнении с инжектированными. Ток короткого замыкания для данного образца составил 9.09 μ A, а напряжение холостого хода 0.5 mV. Ток короткого замыкания образца на основе FTO/PCDTBT:CuPc:PC₆₁BM/InGaSn составил 19.1 μ A, более чем в 2 раза выше, чем у образца без добавления CuPc, а напряжение холостого хода — 0.15 mV.

Заметно, что добавление в структуру дополнительного донора улучшает фотоотклик образца как в прямой, так и в обратной ветви ВАХ и снижает его уровень шумов, что делает такую структуру применимой для создания эффективных фотодетекторов видимого и ближнего ИК диапазона спектра.

Заключение

В работе представлены результаты по созданию органических фоточувствительных структур видимого диапазона спектра с объемным гетеропереходом и исследованию добавления в структуру дополнительного

донора. Была создана фоточувствительная структура типа FTO/PCDTBT:PC₆₁BM/InGaSn со спектральным откликом от 450 до 750 nm, значение фоточувствительности в максимуме составило 72 mA/W. Путем добавления в активный слой структуры дополнительного донора — CuPc с образованием структуры типа FTO/PCDTBT:CuPc:PC₆₁BM/InGaSn удалось значительно расширить диапазон фоточувствительности созданных образцов (400–850 nm), практически в 3 раза увеличить чувствительность структуры в пике до 210 mA/W. При этом вольтамперные характеристики структуры с дополнительным донором демонстрируют увеличение токов как в прямой, так и в обратной ветви, повышение тока короткого замыкания и уменьшение собственных шумов в сравнении со структурой с одним органическим донором. Таким образом, можно сделать вывод о высоком потенциале использования полученной структуры с двумя органическими донорами в качестве активного элемента фотодетекторов видимого и ближнего ИК диапазона спектра.

Благодарность

Исследование проводилось в рамках проекта № FSEE-2022-0016.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Zhao, J. Wang, X. Zhao, Z. Du, R. Yang, J. Tang. *Nanoscale*, **13**, 2181 (2021). DOI: 10.1039/D0NR07788G
- [2] N.A. Kulchitsky, A.V. Naumov, V.V. Photonics, **14** (3), 234 (2020). DOI: 10.22184/1993-7296.FRos.2020.14.3.234.244
- [3] G. Liang, Z. Zhi-Guo, B. Haijun, X. Lingwei. *High-Efficiency Nonfullerene Adv. Mater.*, **28**, 8288 (2016). DOI: 10.1002/adma.201601595
- [4] Y. Lin, J. Wang, Z. Zhang, H. Bai. *Adv. Mater.*, **27**, 1170 (2015). DOI: 10.1002/adma.201404317
- [5] W. Zhao, D. Qian, S. Zhang, S. Li. *Adv. Mater.*, **28**, 4734 (2016). DOI: 10.1002/adma.201600281
- [6] Wang X., Sun Q., Gao J. et al. *Energies*, **14**, 14 (2021). DOI: 10.3390/en14144200
- [7] G. Bernardo, M. Melle-Franco, A.L. Washington, R.M. Dalglish. *RSC Advances*, **10**, 4512 (2020). DOI: 10.1039/C9RA08019H
- [8] R. Ramani, S. Alam. *Polymer*, **54** (25), 6785 (2013). DOI: 10.1016/j.polymer.2013.10.023
- [9] R. Roesch, K.R. Eberhardt, S. Engmann, G. Gobsch, H. Hoppe. *Solar energy materials and solar cells*, **117**, 59 (2013). DOI: 10.1016/j.solmat.2013.05.013
- [10] T.Y. Chu¹, S. Alem, P.G. Verly, S. Wakim. *Appl. Phys. Lett.*, **95** (6), (2009). DOI: 10.1063/1.3182797
- [11] A.A. Farag. *Optics & Laser Technology*, **39** (4), 728 (2007). DOI: 10.1016/j.optlastec.2006.03.011

- [12] V.S. Murugesan, S. Ono, N. Tsuda, J. Yamada, P.K. Shin, S. Ochiai. *International Journal of Photoenergy*, 687678, (2015). DOI: 10.1155/2015/687678
- [13] X. Lu, H. Hlaing, D.S. Germack, Jeff Peet et al. *Nature Communications*, **3** (795), (2012). DOI: 10.1038/ncomms1790.
- [14] S.M. Sawanta, D.S. Dalavi, P.N. Bhosale, C.A. Betty, A.K. Chauhan, P.S. Patil. *RSC Advances*, **5**, 2100 (2012). DOI: 10.1039/c2ra00670g
- [15] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H. Yip, Y. Cao, Y. Chen. *Science*, **361** (6407), 1094 (2018). DOI: 10.1126/science.aat2612