

УДК 339.9:658:630

**А. Н. Лаппо, А. В. Мисевич, А. Е. Почтенный**  
Белорусский государственный технологический университет  
**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ  
ФТАЛОЦИАНИН МЕДИ – ПЕРИЛЕН**

Изучены фотоэлектрические свойства органических сенсорных гетероструктур на основе фталоцианина меди (CuPc) и N,N'-диметилдидимида перилентетракарбоновой кислоты (перилен). Установлено, что экстремумы на спектрах фотопроводимости и фото-ЭДС соответствуют экстремумам на спектрах оптического поглощения слоев перилена и CuPc, что указывает на увеличенную светочувствительную область и спектральную ширину области преобразования излучения по сравнению с однослойными элементами на основе барьера Шоттки.

Экспериментально показана возможность управления электрофизическими свойствами гетероперехода между двумя органическими полупроводниками с прыжковым механизмом проводимости путем внедрения адсорбированных примесей на границу раздела между органическими полупроводниками. Установлено, что уменьшение концентрации адсорбированного кислорода на границе раздела между слоями перилена и CuPc позволяет увеличить фото-ЭДС солнечного элемента Au/перилен/CuPc/ITO до 0,35 В.

**Ключевые слова:** фото-ЭДС, гетероструктура, перилен, фталоцианин меди, фотопроводимость, вольт-амперная характеристика гетероструктуры.

**A. N. Lappo, A. V. Misevich, A. E. Pochtennyu**  
Belarusian State Technological University  
**PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF COPPER  
PHTHALOCYANINE – PERYLENE HETEROSTRUCTURE**

Photoelectric properties of organic sensory heterostructures based on copper phthalocyanine (CuPc) and perilentetracarboxylic acid N,N'-dimethyldiimide (perylene) have been studied. It has been established that the extremes in the photo-emf spectra correspond to the extremes in the optical absorption spectra of the layers of perylene and CuPc, which indicates an increased photosensitive region and the spectral width of the radiation pre-formation region compared to single-layer elements based on the Schottky barrier.

The experiment has shown the possibility of controlling the electrophysical properties of a heterojunction between two organic semiconductors with a hopping mechanism of conduction by introducing adsorbed impurities at the interface between organic semiconductors. It has been established that a decrease in the concentration of adsorbed oxygen at the interface between the layers of perylene and CuPc allows increasing the photo-emf of the Au/perylene/CuPc/ITO heterostructure to 0.35 V.

**Key words:** photo-emf, heterostructure, perylene, phthalocyanine, photoconductivity, voltage-current characteristic of heterostructures.

**Введение.** В последние годы интенсивно проводятся исследования в области органических электронных материалов и, в частности, молекулярных полупроводников [1–3]. Интенсивно изучаются возможности применения органических материалов и сопутствующих им технологий для создания солнечных элементов, светоизлучающих диодов, химических сенсоров и элементов молекулярной электроники. Основными преимуществами молекулярных полупроводников по сравнению с традиционными монокристаллическими полупроводниками являются широкие возможности изменения свойств материала и низкая себестоимость создаваемых электронных устройств. Цель данной работы – исследовать фотопроводимость и фотоэлектрические свойства гетероструктуры на основе двух органических материалов с различным типом

проводимости и имеющих полосы поглощения электромагнитного излучения в разных частях оптического диапазона. В качестве таких материалов были выбраны: фталоцианин меди, который имеет дырочную проводимость и полосы поглощения в красно-оранжевой области видимого излучения, и периленовый пигмент N,N'-диметилдидимид перилентетракарбоновой кислоты, у которого электронный тип проводимости и полосы поглощения в сине-зеленой области видимого излучения. Дополнительной целью исследования являлось изучение влияния на фотоэлектрические свойства гетероструктуры примесей, адсорбированных на границу раздела из окружающей среды.

**Основная часть.** Тонкопленочные гетероструктуры осаждались на подложки из стекла. Они состояли из нескольких слоев (рис. 1): слоя

прозрачного полупроводника – окислов индия и олова (ITO), слоя фталоцианина меди (CuPc) толщиной ~50 нм, слоя N,N'-диметилдидиимида перилентетракарбоновой кислоты (перилен) толщиной ~50 нм и верхнего полупрозрачного электрода – золота (Au) толщиной ~50 нм.

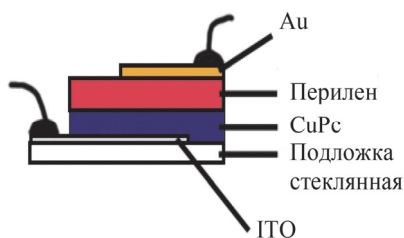


Рис. 1. Схематическое изображение структуры CuPc – перилен

Осаждение пленок проводилось в вакуумной камере универсального вакуумного поста ВУП-5 при остаточном давлении не более  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  Па. Чтобы иметь возможность последовательно осаждать два органических слоя и металлический электрод в одном технологическом цикле, т. е. без нарушения вакуума, использовался метод термического распыления из нескольких испарителей. Все слои имели различную конфигурацию, поэтому вещества напылялись через изготовленные из фольги маски, для смены которых была сконструирована специальная система смены масок. Подложки крепились над резистивными испарителями, на незначительном расстоянии от подложек располагались маски. Смена масок осуществлялась их параллельным смещением относительно подложек при помощи электрического двигателя, управление которым выполнялось с панели управления ВУП-5. Испарение мелкодисперсных порошков органических соединений происходило из резистивных испарителей эффузионного типа, золото распылялось из резистивного испарителя-корзинки. Скорость испарения регулировалась изменением мощности нагревателя и составляла для пленок CuPc и перилена около 0,01 нм/с, а для пленки золота – 0,3 нм/с.

Установка для измерения спектров фото-ЭДС показана на рис. 2. Фото-ЭДС, создаваемая в цепи, измерялась электрометром В7Э-42. Источником монохроматического излучения был монохроматор спектрофотометра SPECORD M40. Установка для измерения спектров фотопроводимости гетероструктуры была аналогична установке для измерения спектров фото-ЭДС, но электрометром В7Э-42 в цепи измерялся ток, а напряжение в цепи создавалось источником постоянного напряжения.

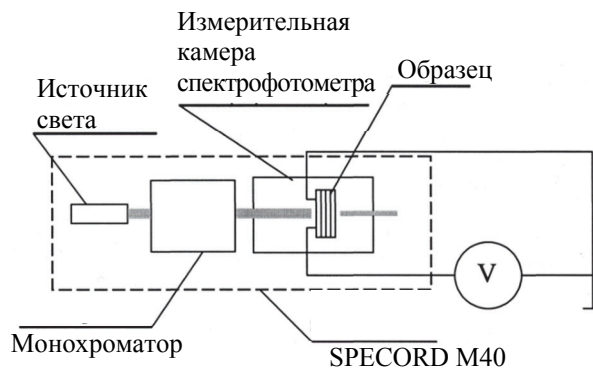


Рис. 2. Схема измерения спектров фото-ЭДС

На рис. 3 представлены спектры поглощения гетероструктуры и отдельных слоев органических материалов – фталоцианина меди и перилена. Фталоцианин меди имеет два максимума поглощения при 690,6 и 615 нм, перилен – два пика при 571 и 476,7 нм. Как показано на рис. 3, спектр поглощения гетероструктуры образуется путем наложения спектров поглощения отдельных материалов. На спектре поглощения гетероструктуры можно отметить те же пики, что и для фталоцианина и перилена.

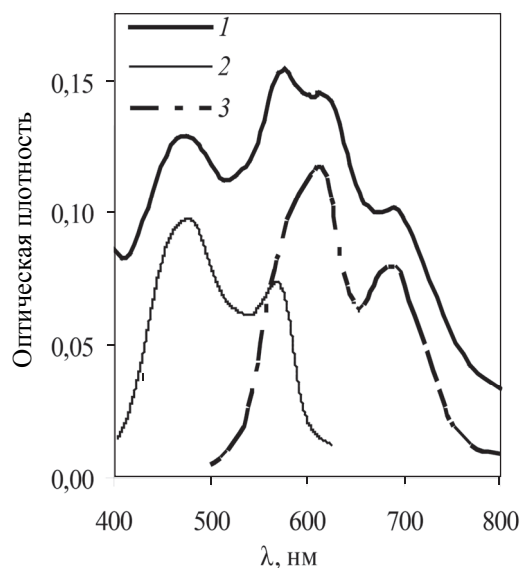


Рис. 3. Спектры поглощения гетероструктуры (1), N,N'-диметилдидиимида перилентетракарбоновой кислоты (2), фталоцианина меди (3)

На рис. 4 приведены спектры фото-ЭДС для гетероструктуры фталоцианин меди – перилен. Наблюдается различная величина фото-ЭДС для излучения одной длины волны при освещении через слой полупрозрачного золотого электрода и через слой ITO.

Максимумы фото-ЭДС отмечаются при длинах волн, соответствующих максимумам поглощения фталоцианина меди и перилена. Таким образом, используя двухслойную гетероструктуру,

состоящую из фталоцианина меди и перилена, можно увеличить светочувствительную область и спектральную ширину области поглощения.

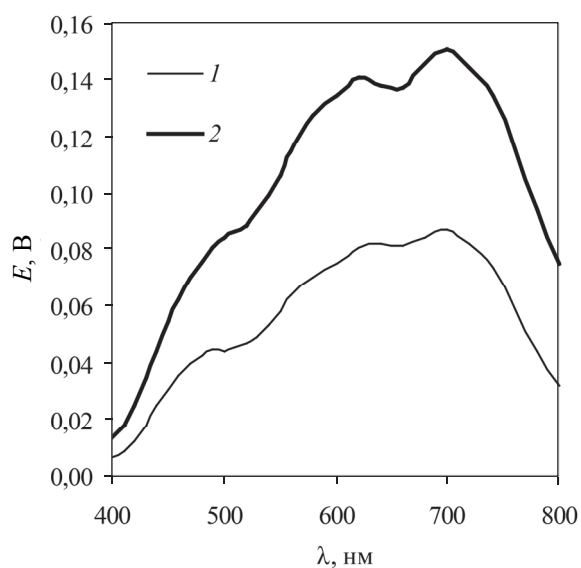


Рис. 4. Спектры фото-ЭДС гетероструктуры при освещении через золото (1) и через ИТО (2)

На рис. 5 показаны спектры фотопроводимости для гетероструктуры при напряжении между электродами 1 В и при положительном потенциале на золотом электроде. На изображении спектров фотопроводимости видно, что спектральная зависимость фотопроводимости гетероструктуры определяется спектром поглощения полупроводников, входящих в состав гетероструктуры, а фотопроводимость в интервале длин волн от 400 до 800 нм обусловлена собственной фотопроводимостью материалов гетероструктуры.

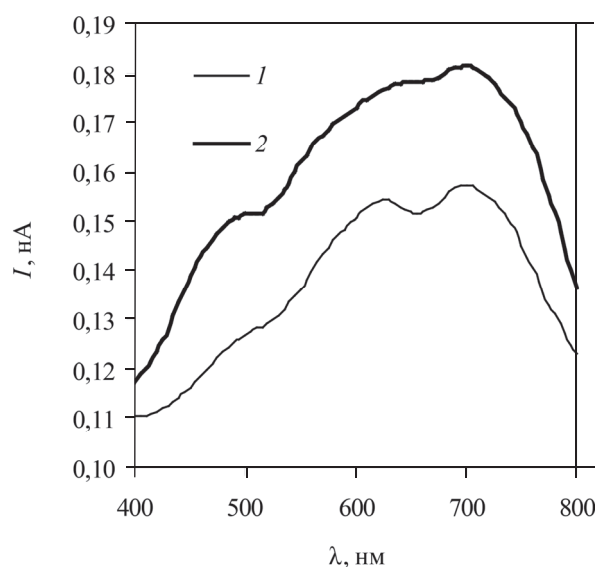


Рис. 5. Спектры фотопроводимости гетероструктуры при освещении через золото (1) и через ИТО (2)

В данной работе были измерены вольт-амперные характеристики гетероструктуры при освещении и в темноте (рис. 6). Изменение наклона при освещении свидетельствует о наличии фотопроводимости в гетероструктуре, при этом световая вольт-амперная характеристика не проходит через начало координат, что указывает на наличие фото-ЭДС гетероперехода около 0,35 В.

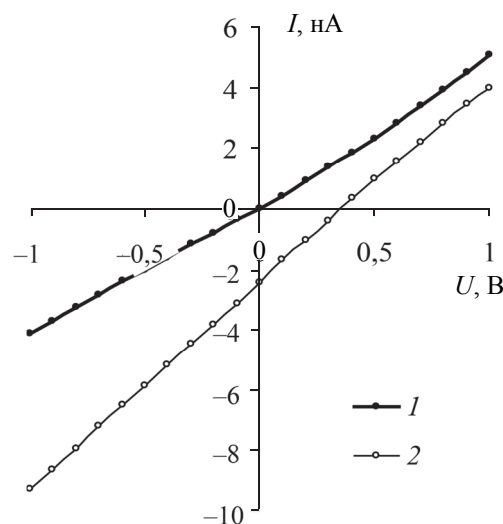


Рис. 6. Вольт-амперная характеристика для гетероструктуры Au/перилен/CuPc/ИТО, измеренная в темноте (1) и при освещении через ИТО (2)

Для изучения влияния адсорбированного кислорода на свойства органической гетероструктуры были проведены исследования гетероструктуры с повышенной концентрацией адсорбированного кислорода на границе раздела между фталоцианином меди и периленом. Для этого при получении некоторых органических гетероструктур был осуществлен напуск воздуха в вакуумную камеру после напыления первого органического слоя (с выдержкой на воздухе в течение суток), что позволило увеличить концентрацию адсорбированного кислорода в области гетероперехода. На вольт-амперной характеристике такой гетероструктуры также наблюдается изменение наклона при освещении, но то, что они проходят через начало координат, показывает, что фото-ЭДС гетероперехода очень мала.

**Заключение.** Были получены органические гетероструктуры на основе фталоцианина меди и перилена. Установлено, что максимумы и минимумы на спектрах фотопроводимости и спектрах фото-ЭДС соответствуют максимумам и минимумам на спектрах оптического поглощения слоев перилена и CuPc. Это доказывает, что в гетероструктуре на основе двух органических

слоев светочувствительная область и спектральная ширина области преобразования излучения больше, чем в однослойных элементах на основе барьера Шоттки [4].

Экспериментально показана возможность управления электрофизическими свойствами гетероперехода между двумя органическими полупроводниками с прыжковым механизмом проводимости путем внедрения адсорбированных

примесей на границу раздела между полупроводниками.

Изучение влияния адсорбированного кислорода на электрофизические свойства гетероперехода перилен/CuPc подтвердило, что при увеличении концентрации кислорода на границе раздела перилен/CuPc происходит уменьшение фото-ЭДС, тогда как фотопроводимость органических слоев сохраняется.

### Литература

1. Photosensitive heterostructures made of sulfonamide zinc phthalocyanine and organic semiconductor / P. Lutsyk [et al.] // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2011. Vol. 535. P. 18–29.
2. Electrical transport in crystalline perylene derivatives films for electronic devices / A. Stanculescu [et al.] // *Solid State Sciences*. 2008. Vol. 10, no. 12. P. 1762–1767.
3. Optical and photoelectric properties of heterostructures of fullerene C60 with phthalocyanines and tetracyanoquinodimethane (TCNQ) / M. P. Gorishnyi [et al.] // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2011. Vol. 535. P. 49–56.
4. Лаппо А. Н., Мисевич А. В., Почтенный А. Е. Фотоэлектрические свойства гетероструктуры фталоцианин-периленовый пигмент // *Физико-математические науки: материалы 83-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 1–14 февр. 2019 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. Минск, 2019. С. 7.*

### References

1. Lutsyk P., Vertsimakha Ya., Nespurek S., Pomaz I. Photosensitive heterostructures made of sulfonamide zinc phthalocyanine and organic semiconductor. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2011, vol. 535, pp. 18–29.
2. Stanculescu A., Socol M., Grigorescu O., Stanculescu F. Electrical transport in crystalline perylene derivatives films for electronic devices. *Solid State Sciences*, 2008, vol. 10, no. 12, pp. 1762–1767.
3. Gorishnyi M. P., Koval'chuk O. V., Verbitsky A. B., Vovk V. E., Koval'chuk T. N. Optical and photoelectric properties of heterostructures of fullerene C60 with phthalocyanines and tetracyanoquinodimethane (TCNQ). *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2011, vol. 535, pp. 49–56.
4. Lappo A. N., Misevich A. V., Pochtennyu A. E. [Photoelectric properties of the phthalocyanine-perylene pigment heterostructure]. *Materialy 83-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (Fiziko-matematicheskiye nauki)* [Materials of the 83rd scientific and technical conference of the teaching staff, scientific collaborators and graduate students (Physical and mathematical sciences)]. Minsk, 2019, p. 7 (In Russian).

### Информация об авторах

**Лаппо Аляся Николаевна** – ассистент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lappo\_alesya@mail.ru

**Мисевич Алексей Васильевич** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: misevich@rambler.ru

**Почтенный Артем Евгеньевич** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pae@tut.by

### Information about the authors

**Lappo Alesya Nikolaevna** – assistant lecturer, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lappo\_alesya@mail.ru

**Misevich Aleksey Vasil'yevich** – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: misevich@rambler.ru

**Pochtennyu Artyem Evgen'yevich** – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pae@tut.by

Поступила 15.05.2019