

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ФТАЛОЦИАНИН МЕДИ – ПЕРИЛЕН

А.В. Мисевич, А.Н. Лаппо, А.Е. Почтенный
Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова 13а, 220050 Минск, Беларусь,
misevich@rambler.ru, lappo_alesya@mail.ru, pae@tut.by

Были изучены фотоэлектрические свойства органических сенсорных гетероструктур на основе фталоцианина меди (CuPc) и N,N'-диметилдиимида 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; ВАХ гетероструктуры

PHOTOELECTRIC PROCESSES OF COPPER PHTHALOCYANINE – PERYLENE HETEROSTRUCTURE

Alesya Lappo, Alexey Misevich, Artyom Pochtenny
Belarusian State Technological University,
13a Sverdlova Str., 220050 Minsk, Belarus,
misevich@rambler.ru, lappo_alesya@mail.ru, pae@tut.by

Photoelectric properties of organic sensory heterostructures based on copper phthalocyanine (CuPc) and perilentetracarboxylic acid N, N'-dimethyldiimide (perylene) were 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 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 was experimentally shown. 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.

Keywords: 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. Основные преимущества молекулярных полупроводников по сравнению с традиционными монокристаллическими полупроводниками – это 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-

диметилдиимид 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 границах раздела из окружающей среды.

Материалы и методы исследования

Тонкопленочные гетероструктуры осаждались на подложки из стекла. Они состоят из нескольких слоев (рис. 1): слоя прозрачного полупроводника – окислов индия и олова (ITO), слоя фталоцианина меди (CuPc) толщиной 50 нм, слоя N,N'-диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты (перилен) толщиной 50 нм и верхнего полупрозрачного электрода – золота (Au) толщиной 50 нм.

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 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 осуществлялось с панели управления ВУП-5. Испарение мелкодисперсных порошков органических соединений осуществлялось 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.

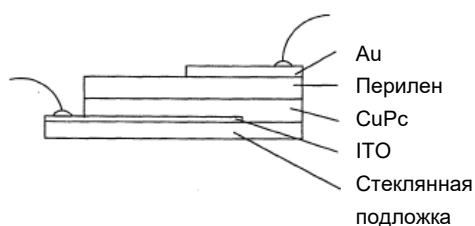


Рис. 1. Схематическое изображение структуры CuPc – перилен

Fig. 1. Schematic view of CuPc-perylene heterostructure

Установка для измерения спектров фото-ЭДС показана на рис. 2. Фото-ЭДС, создаваемое в цепи, измерялось 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.

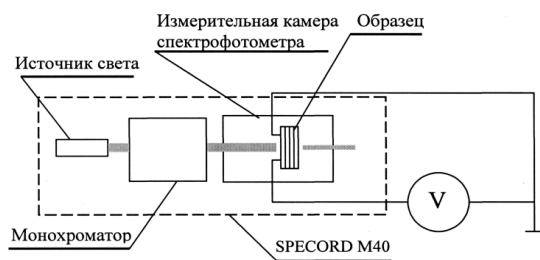


Рис. 2. Схема измерения спектров фото-ЭДС

Fig. 2. Photo-EMF measuring scheme

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 показаны спектры поглощения структуры и отдельных слоев органических материалов фталоцианина меди и перилена. Фталоцианин меди имеет два максимума поглощения при 690.6 и 615 нм, перилен также имеет два пика – 571 и 476.7 нм. Как показано на рисунке, спектр поглощения структуры образуется путем наложения спектров поглощения отдельных красителей. На спек-

тре поглощения структуры можно отметить те же пики, что и для фталоцианина и перилена.

На рис. 4 показаны 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.

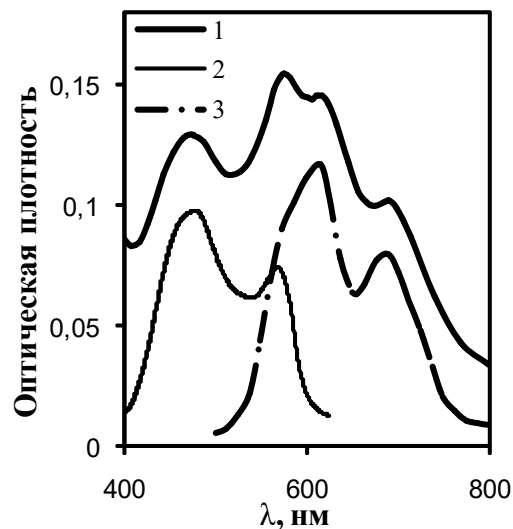


Рис. 3. Спектры поглощения гетероструктуры CuPc-перилена (1), перилена (2), фталоцианина меди (3)

Fig. 3. Absorption spectrums of CuPc-perylene heterostructure (1), perylene (2), CuPc (3)

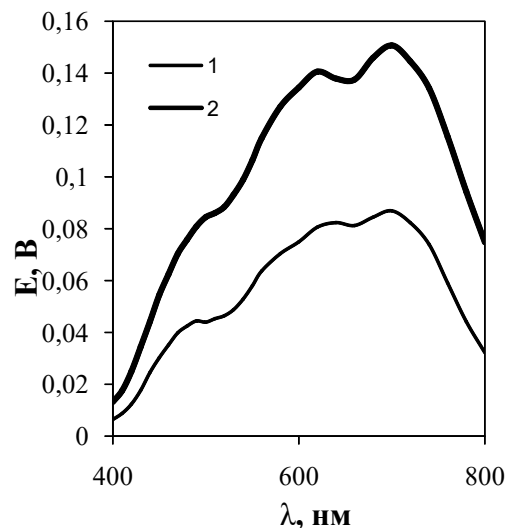


Рис. 4. Спектры фото-ЭДС гетероструктуры при освещении через золото (1) и через ITO (2)

Fig. 4. Photo-EMF spectrums of CuPc-perylene heterostructure with illumination through Au (1) and ITO (2)

Максимумы фото-ЭДС наблюдаются 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 спек-

тральную ширину области поглощения.

В работе были измерены спектры фотопроводимости для гетероструктуры при напряжении между электродами 1 В и при положительном потенциале на золотом электроде. Спектральная зависимость фотопроводимости гетероструктуры определяется спектром поглощения полупроводников, входящих в состав гетероструктуры, и фотопроводимость в интервале длин волн от 400 до 800 нм обусловлена собственной фотопроводимостью материалов гетероструктуры.

В данной работе были измерены вольтамперные характеристики гетероструктуры при освещении и в темноте, которые показаны на рис. 5.

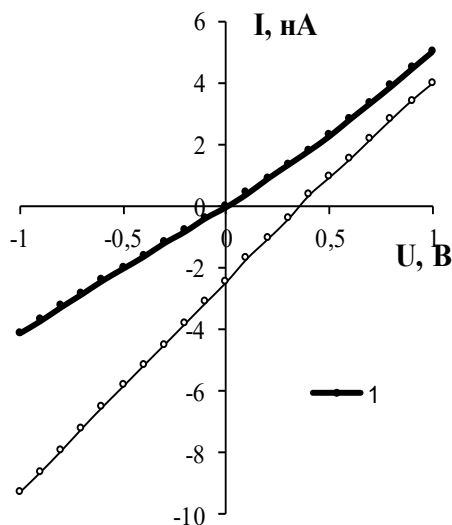


Рис. 5. Вольт-амперная характеристика для гетероструктуры Au/перилена/CuPc/ITO, измеренные в темноте (1), при освещении через ITO (2)

Fig. 5. Volt-ampere characteristics of CuPc-perylene heterostructure in dark (1) and with illumination from ITO (2)

Изменение наклона при освещении указывает на наличие 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.

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, что доказывает, что в гетероструктуре на основе двух органических слоев больше светочувствительная область и спектральная ширина области преобразования излучения, 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 перилена/CuPc показало, что при увеличении концентрации кислорода на границе раздела перилена/CuPc происходит уменьшение фото-ЭДС, тогда как фотопроводимость органических слоев сохраняется.

Библиографические ссылки

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; 535: 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; 10(12): 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; 535: 49-56.
4. Лаппо А.Н., Мисевич А.В., Почтенный А.Е. Фотоэлектрические свойства гетероструктуры фталоцианин-периленовый пигмент. Отв. за издание И. В. Войтов Материалы 83-й науч.-техн. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием). (1-14 февраля 2019 г.), г. Минск, Минск: БГТУ; 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; 535: 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; 10(12): 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; 535: 49-56.
4. Lappo A.N., Misevich A.V., Pochtenny A.E. Fotoelektricheskie svoystva geterostrukturny fta-lotsianin-perilenovyy pigment. Otv. za izdanie I. V. Voytov Materialy 83-y nauch.-tekh. konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiem). (1-14 fevralya 2019 g.), g. Minsk, Minsk: BGTU; 2019. S. 7.