

## Оптическая спектроскопия композитных тонких пленок $C_{60} : CdS$

© И.Б. Захарова<sup>†</sup>, В.М. Зиминов, А.В. Нащекин, Ю.С. Вайнштейн, А.Н. Алешин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>†</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 15 мая 2012 г. Принята к печати 21 мая 2012 г.)

Описаны методика получения, структура и результаты оптической спектроскопии тонких композитных пленок на основе фуллерена с примесью (0.5–10)% сульфида кадмия. Разработана технология получения структур с градиентом состава в едином вакуумном цикле. Полученные образцы исследованы методами атомно-силовой микроскопии, комбинационного рассеяния, фотолюминесценции. При оптимальном содержании сульфида кадмия наблюдается перенос заряда на фуллерен, приводящий, по-видимому, к безбарьерной полимеризации пленок. Для спектральных зависимостей фотолюминесценции отмечен сдвиг пика в коротковолновую сторону на 0.09–0.11 эВ и увеличение интенсивности фотолюминесценции композитных пленок по сравнению с чистыми фуллереновыми образцами. Композитные структуры с градиентом содержания сульфида кадмия по толщине имеют выпрямляющие вольт-амперные характеристики.

### 1. Введение

Органические материалы и композитные структуры представляют огромный интерес для электроники благодаря своей дешевизне и перспективной простоте получения устройств на их основе. Применение органических полупроводников и, в частности, фуллерена  $C_{60}$  для создания солнечных элементов позволит значительно уменьшить стоимость квадратного метра такого устройства. Например, способность фуллерена, ковалентно связанного с фталоцианинами, образовывать долгоживущие (время жизни порядка 0.2 мс) фотоиндуцированные состояния с разделенным зарядом [1] была использована для создания солнечного элемента [2]. Область преобразования солнечной энергии в электрическую получает особое преимущество от применения органических материалов, так как для получения солнечного элемента не требуется создание наноразмерных элементов.

Для эффективного разделения образующихся при поглощении света в органических материалах экситонов [3] была предложена идея создания сетки взаимопроникающих донорных и акцепторных органических материалов — объемного гетероперехода [4]. Известно, что фуллерен является сильным акцептором электронов [5], в то время, как полимеры с сопряженными связями, фталоцианины и порфирины — хорошими донорами. Поэтому структуры на основе молекулярных комплексов или гетеропереходов из таких веществ активно исследуются с целью создания солнечных элементов [6,7].

Однако следует учитывать, что органические материалы обладают целым рядом особенностей, которые значительно усложняют процесс создания электронных и оптоэлектронных устройств на их основе. Например, молекулы органических веществ распадаются при высоких температурах [8]. Большинство органических материалов без специальных защитных мер быстро деградирует под действием кислорода или паров во-

ды [9,10]. С целью улучшения временной стабильности и эффективности органических солнечных элементов ведутся исследования в области создания композитных органо-неорганических полупроводниковых структур [11–13]. Известно, что неорганические структуры на основе  $A^{IV}B^{VI}$  представляют интерес в качестве солнечных элементов [14,15]. В последние годы активно исследуются методы получения и структура композитных материалов  $C_{60} : A^{IV}B^{VI}$  [16], оптические свойства наночастиц CdS, CdSe при взаимодействии с фуллереном [17] и другими органическими полупроводниками [18]. Исследования многослойных структур на основе матриц наночастиц CdSe и CdSe/ZnS в органических полупроводниках [18] показали наличие переноса фотовозбужденных носителей заряда с наночастиц на молекулы органических полупроводников, что приводит к появлению фотовольтаического эффекта в таких структурах.

В данной работе приводятся результаты исследований структуры, оптических свойств и люминесценции тонких пленок органо-неорганических композитных материалов  $C_{60} : CdS$ .

### 2. Методы получения и экспериментального исследования образцов

Пленки были получены методом термического испарения в вакууме  $10^{-5}$  Торр из смеси  $C_{60}$  с CdS в различных процентных соотношениях в квазизамкнутом объеме (КЗО) [19] на подложки стекло/оксид индия—олова (ИТО), кремний (111) и KBr. Отличие метода КЗО от напыления из молекулярного пучка заключается в том, что процесс конденсации и реиспарения вещества у подложки происходит в квазиравновесных условиях, при интенсивном взаимодействии паров осаждаемого вещества и образующихся кристаллитов на поверхности подложки. Это приводит к образованию пленок высокой

<sup>†</sup> E-mail: zakharova@rphf.spbstu.ru

кристалличности и малой толщины без проколов. К достоинствам этого метода также относятся большая однородность пленок, полученных в результате одного испарения, и хорошая воспроизводимость свойств образцов, полученных в разных испарениях при одинаковых технологических режимах, а также высокая скорость роста (до 100 нм/мин), благодаря чему снижаются требования к давлению остаточных газов.

Температуры, при которых достигается одинаковое значение давления насыщенных паров для  $C_{60}$  и CdS различны: для CdS эта температура будет примерно на  $100^\circ\text{C}$  выше, чем для фуллерена. Поэтому при одной температуре испарителя, скорость напыления CdS из шихты CdS/ $C_{60}$  будет значительно ниже, чем скорость напыления  $C_{60}$ . При температуре 700 К испарение CdS должно быть очень мало, в то время как скорость испарения  $C_{60}$  при такой температуре уже существенна. Таким образом, благодаря подбору температурного режима нанесения пленок возможно получать образцы с различным составом, в том числе и с градиентом состава по толщине пленки.

Спектры комбинационного рассеяния измерены на установке „Микрораман“ фирмы Renishaw на длине волны 732 нм. Интенсивность возбуждающего пучка была снижена до 1% от максимальной во избежание фотополимеризации образцов в процессе измерения.

Спектры фотолюминесценции были измерены при облучении образца импульсным азотным лазером с длиной волны 337 нм. Максимум лазерного импульса в установке достигается при задержке в 130 нс. Таким образом, задержку в 130 нс следует принимать за начало отсчета при определении задержки фотолюминесценции изучаемой пленки.

Нанесение пленок на проводящую подложку оксида индий–олова позволило измерять вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур в „сэндвич“ геометрии. Для этой цели использовалась автоматизированная измерительная установка на постоянном токе, на основе пикоамперметра Keithley 6487. Верхний контакт к образцам изготавливался с использованием углеродной пасты SPI на основе мелкодисперсного коллоидного графита в изопропанол. При этом контакты прикреплялись с помощью углеродной пасты сверху на органическую структуру и сбоку на проводящий прозрачный слой ИТО.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе были получены композитные тонкие пленки  $C_{60}$  с примесью CdS от 1 до 10 ат%, как однородно распределенной по толщине пленки, так и с градиентом состава (минимальное содержание сульфида кадмия у подложки, максимальное у поверхности пленки). Образцы исследовались методами атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии, комбинационного рассеяния и фотолюминесценции.

По данным атомно-силовой микроскопии (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) во вторичных электронах все исследованные композитные образцы  $C_{60}$  с различным содержанием CdS обладают поликристаллической структурой с размером кристаллитов от 100 до 500 нм. На рис. 1 приведена типичная картина топографии поверхности такой пленки по результатам РЭМ. Средняя толщина пленки ( $530 \pm 30$ ) нм, размер кристаллитов около 300 нм. Значительный фазовый контраст, который был бы связан с выделением отдельной фазы CdS, не выявлен, что говорит о преимущественном молекулярном диспергировании CdS и интеркалировании его в кристаллы фуллерита.

На рис. 2–4 представлены спектры комбинационного рассеяния композитных пленок  $C_{60}$  с различным содержанием CdS. Известно, что для фуллерена сдвиг пентагональной „пинч“ моды (Ag(2)) связан с наруше-

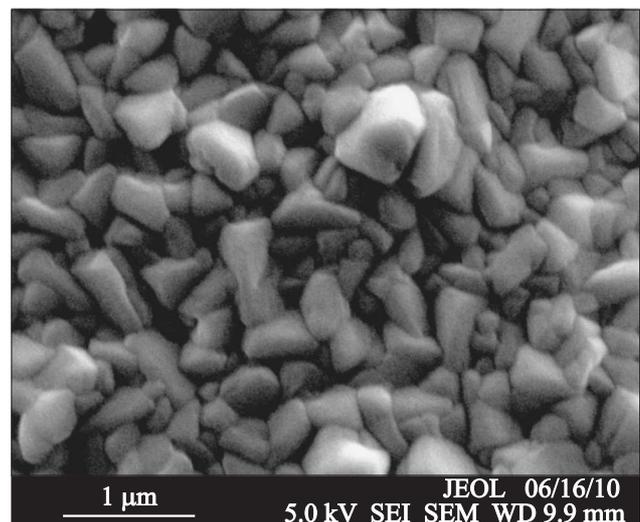


Рис. 1. Топография поверхности пленки фуллерена по данным растровой электронной микроскопии.

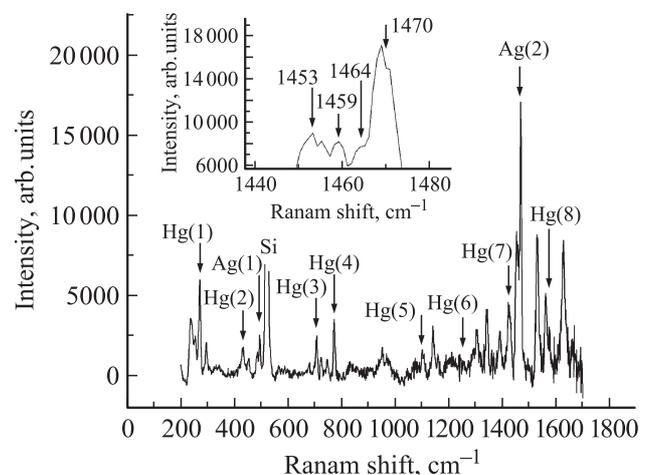


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния фуллеренового образца без примеси CdS.

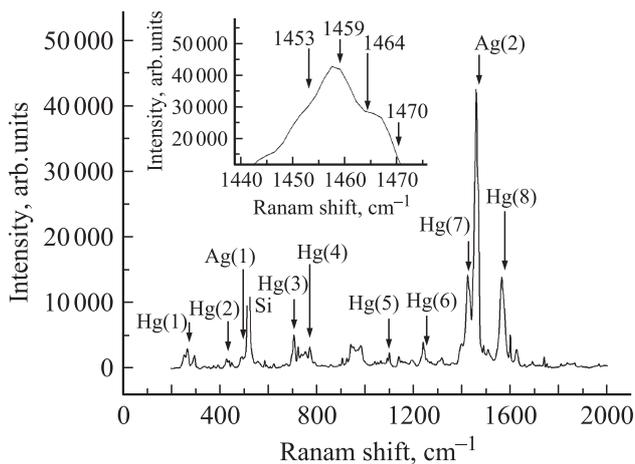


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеивания образца с оптимальным соотношением C<sub>60</sub> и CdS.

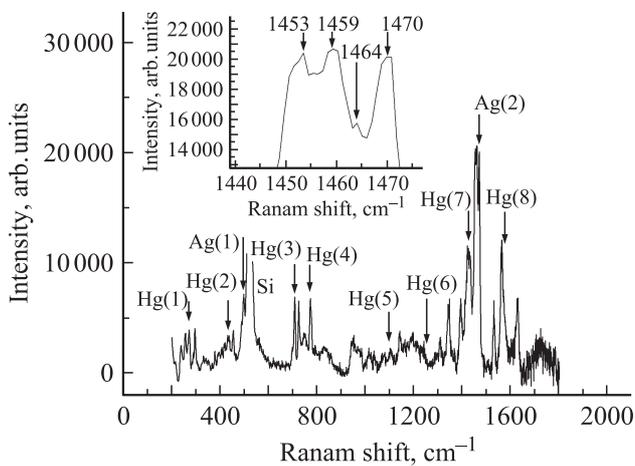


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеивания образца C<sub>60</sub>:CdS с более высоким содержанием CdS в сравнении с оптимальным.

нием симметрии молекулы и происходит, например, при полимеризации молекул. Линейная полимеризация фуллеренов сопровождается сдвигом моды Ag(2) на 11 см<sup>-1</sup>, с 1470 до 1459 см<sup>-1</sup> [20]. Положение пика 1464 см<sup>-1</sup> связывается обычно с образованием либо димера C<sub>60</sub> [20], либо карбонила C<sub>60</sub>O<sub>2</sub> [21]. Поэтому, изучая положение и интенсивность исходной и сдвинутых до различного положения полос Ag(2) мод, можно качественно судить о переносе заряда на молекулу фуллерена, а также о наличии полимеризованной и исходной фаз фуллерена в пленке.

В случае фуллереновой пленки без примеси CdS рамановский спектр (рис. 2) демонстрирует наличие в основном исходной моды Ag(2) и смещенных на 6–16 см<sup>-1</sup> малой интенсивности. Это позволяет сделать вывод о наличии в пленке небольшого количества полимеризованного и окисленного фуллерена. Слабая фотополимеризация фуллерена, возникающая при хранении на воздухе в условиях естественного освещения, связана

с необходимостью преодоления потенциального барьера при полимеризации.

В случае композитных пленок интенсивность сдвинутых пиков, а в особенности пика 1459 см<sup>-1</sup>, соответствующего линейной полимеризации фуллерена, значительно возрастает, причем при некоторых режимах получения пленок наблюдается полное исчезновение исходного пика на 1470 см<sup>-1</sup> (рис. 3). Это позволяет сделать вывод о практически полной полимеризации фуллерена, которая связана со снятием потенциального барьера полимеризации при переносе зарядов между донором CdS и акцептором C<sub>60</sub>. Оптимальным для полимеризации является технологический режим напыления из смеси C<sub>60</sub>:CdS в массовом соотношении (1:1) при сравнительно низких температурах испарителя (500–510°C), когда давление насыщенных паров CdS мало.

В случае увеличения процентного содержания CdS в испаряемой смеси до 60–80 вес% либо при более высоких температурах испарителя (более 550°C), когда давление насыщенных паров сульфида кадмия возрастает, в полученных образцах наблюдается уменьшение концентрации полимеризованного фуллерена, что проявляется в наличии значительной исходной моды Ag(2) (рис. 4).

Существование оптимального соотношения компонент можно объяснить тем, что увеличение концентрации CdS приводит к изменению механизма роста композитной пленки. При этом сульфид кадмия перестает встраиваться в кристаллы фуллерита и начинает образовывать вторую наноразмерную фазу. В результате область взаимодействия C<sub>60</sub> и CdS уменьшается, а значит, уменьшается и количество полимеризованного фуллерена.

На рис. 5 представлены нормированные спектральные зависимости фотолюминесценции чистой фуллереновой пленки и пленок с различным содержанием CdS. Наибольшая интенсивность спектров пленок была получена

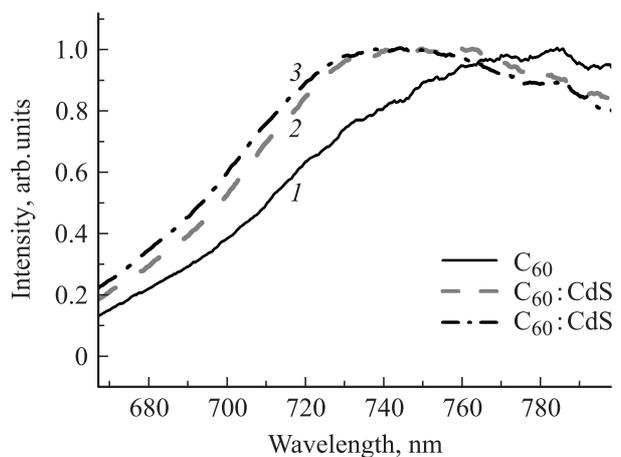
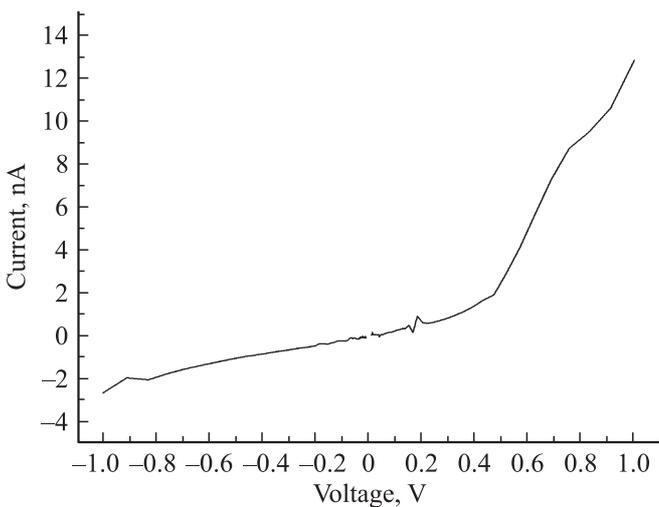


Рис. 5. Спектр фотолюминесценции чистого образца C<sub>60</sub> и образцов C<sub>60</sub>:CdS с различным содержанием CdS. 1 — C<sub>60</sub>; 2, 3 — C<sub>60</sub>:CdS с различным составом исходной шихты: 2 — 5:1, 3 — 2:1.



**Рис. 6.** Вольт-амперная характеристика образцов с градиентом состава CdS по толщине пленки  $C_{60} : CdS$ .

при задержке в 150 нс, что с учетом расположения максимума лазерного импульса на 130 нс дает задержку фотолюминесценции пленок около 20 нс. На рисунке видно, что спектр чистого фуллерена имеет максимум при длине волны 785 нм. При добавлении CdS в пленку  $C_{60}$  появляется второй, более коротковолновый пик фотолюминесценции пленок на длине волны примерно 740–730 нм, положение которого зависит от содержания сульфида кадмия. Сдвиг полосы фотолюминесценции связан, по-видимому, с изменением электронной структуры фуллерена при образовании комплекса с CdS. Кроме того, добавление CdS приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции фуллерена во всем спектральном диапазоне, что может быть связано с фотоиндуцированным переносом заряда с донора (CdS) на акцепторную молекулу фуллерена.

Для выявления влияния CdS на электрофизические свойства фуллереновых пленок были измерены ВАХ структур. Образцы, содержащие равномерно распределенный по толщине пленок сульфид кадмия, имели симметричную нелинейную вольт-амперную характеристику. Пленки, полученные в режиме с градиентом состава CdS по толщине пленки, проявляют выпрямительные свойства, с коэффициентом выпрямления, зависящим от градиента состава. Для образца, структура которого приведена на рис. 1, вольт-амперная характеристика приведена на рис. 6 с коэффициентом выпрямления около 10 при напряжении 1 В.

#### 4. Заключение

Разработана технология получения тонкопленочных композитных структур на основе  $C_{60} / CdS$  с градиентом состава в едином вакуумном цикле. Показано, что структура, электрофизические и оптические свойства образцов зависят от содержания сульфида кадмия. Перенос

заряда на фуллерен приводит к сдвигу пентагональной пинч-моды фуллерена в спектре комбинационного рассеяния на  $11–20 \text{ см}^{-1}$ , что объясняется, по-видимому, безбарьерной полимеризацией пленок. Для спектральных зависимостей фотолюминесценции отмечен сдвиг пика в коротковолновую сторону на  $0.09–0.11 \text{ эВ}$  и увеличение интенсивности фотолюминесценции композитных пленок по сравнению с чистыми фуллереновыми образцами. Композитные структуры с градиентом содержания сульфида кадмия по толщине имеют выпрямляющие вольт-амперные характеристики.

Работа поддержана грантом президента РФ НШ-3008.2012.2, программой ПРАН П-8 и грантами РФФИ № 10-02-00854-а и № 10-02-00828-а, и выполнена с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

#### Список литературы

- [1] M.A. Loi, P. Denk, H. Hoppe, H. Neugebauer, C. Winder, D. Meissner, C. Brabec, N.S. Sariciftci, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres. *J. Mater. Chem.*, **13**, 700 (2003).
- [2] H. Neugebauer, M.A. Loi, C. Winder, N.S. Sariciftci, G. Cerullo, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **83**, 201 (2004).
- [3] J. Nelson. *J. Current Opinion in Sol. St. and Mater. Sci.*, **6** (1), 87 (2002).
- [4] E.A. Katz. *Nanostructured materials for solar energy conversion*, ed. by T. Soga (Amsterdam, Elsevier, 2006).
- [5] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. *Science of fullerenes and carbon nanotubes* (NY., Academic Press, 1996).
- [6] C.Y. Yang, A.J. Heeger. *J. Synthetic Metals*, **83** (2), 85 (1996).
- [7] Т.А. Юрпе, Л.И. Рудная, Н.В. Климова, В.В. Шаманин. *ФТП*, **37** (7), 73 (2003).
- [8] J. Drechsel, H. Froeb. *J. Vakuuum in Forschung und Praxis*, **20** (1), 15 (2008).
- [9] R. Konenkamp, G. Priebe, B. Pietzak. *J. Phys. Rev. B*, **60** (16), 11 804 (1999).
- [10] A. Taponnier, I. Biaggio, P. Günter. *J. Appl. Phys. Lett.*, **86**, 112 114 (2005).
- [11] S.W. Tsang, H. Fu, R. Wang, J. Lu, K. Yu, Y. Tao. *J. Appl. Phys. Lett.*, **95** (18), 183 505 (2009).
- [12] A. Takeda, T. Oku, A. Suzuki, K. Kikuchi, S. Kikuchi. *J. Ceramic Soc. Jpn.*, **117** (1369), 967 (2009).
- [13] Г.А. Ильчук, Н.В. Климова, О.И. Коньков, С.Е. Никитин, Ю.А. Николаев, Л.И. Рудная, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, В.В. Шаманин, Т.А. Юрпе. *ФТП*, **38** (9), 1056 (2004).
- [14] Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнэж, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, П.И. Шаповал, Р.Ю. Петрусь. *ФТП*, **44** (3), 335 (2010).
- [15] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.Ф. Гременок, Е.И. Теруков, Б.Х. Байрамов, Y.W. Song. *ФТП*, **46** (2), 231 (2012).
- [16] С.О. Когновицкий, А.В. Нашекин, Р.В. Соколов, И.П. Сошников, С.Г.Конников. *Письма ЖТФ*, **29** (11), 79 (2003).
- [17] Haeng-Deog Koh, Jung-Pil Lee, Jae-Suk Lee. *Macromolecular Rapid Commun.*, **30** (12), 976 (2009).

- [18] С.В. Дайнеко, К.В. Захарченко, В.И. Золотаревский, В.А. Олейников, М.Г. Тедорадзе, А.А. Чистяков. *Наноматериалы и наноструктуры*, **2**, 41 (2010).
- [19] Т.Л. Макарова, И.Б. Захарова, Т.И. Зубкова, А.Я. Вуль. *ФТТ*, **41** (2), 178 (1999).
- [20] A.V. Talyzin, A. Dzwilewski, T. Wagberg. *Sol. St. Commun.*, **140** (3), 178 (2006).
- [21] В.О. Компанец, Н.Н. Мельник, Б. Хесс, С.В. Чекалин. *Письма ЖЭТФ*, **68** (4), 320 (1998).

*Редактор Т.А. Полянская*

## **Optical spectroscopy of C<sub>60</sub>:CdS composite thin films**

*I.B. Zakharova<sup>+</sup>, V.M. Ziminov, A.V. Nashchekin,  
Yu.S. Vainshtein, A.N. ALeshin*

*loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia*

*<sup>+</sup> St. Petersburg State Polytechnic University,  
195251 St. Petersburg, Russia*

**Abstract** Samples preparation technique, structure and optical spectroscopy results of thin fullerene based composite films with an addition of (0.5–10)% CdS are shown. Technique of preparation samples with a composition gradient in a single evaporation cycle is developed. Obtained samples are studied by atomic force microscopy, Raman spectroscopy and photoluminescence was measured. When an optimal content of CdS is achieved, charge transfer to fullerene occurs leading apparently to a barrier-free polymerization of the films. For photoluminescence spectra peak shift towards shorter wavelengths for 0.09–0.11 eV is observed. Increase of the composite films photoluminescence intensity compared to the pure fullerene films is also observed. Composite structures with a gradient content of cadmium sulfide through the thickness have a rectifying current-voltage curves.