

Исследование влияния состава активного слоя органических фоточувствительных структур с объемным гетеропереходом на основе фуллеренового и нефуллеренового акцепторов на спектральные характеристики

© М.Д. Павлова, И.А. Ламкин, С.А. Тарасов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

e-mail: mdpavlova@etu.ru

Поступила в редакцию 24.10.2025 г.

В окончательной редакции 07.01.2026 г.

Принята к публикации 21.01.2026 г.

Исследованы спектральные характеристики органических фоточувствительных структур на основе фуллеренового и нефуллеренового акцепторов. Созданы структуры на основе сопряженного полимера PBDTT-DPP в комбинации с фуллереновым PC71BM и нефуллереновым ITIC-F акцепторами и изучены их спектральные и фотоэлектрические характеристики. Показано, что структура на основе двухкомпонентной смеси PBDTT-DPP:PC71BM демонстрирует ограниченную чувствительность (11 mA/W при 796 nm) из-за малой разницы уровней нижней свободной молекулярной орбитали донора и акцептора. Замена акцептора на нефуллереновый ITIC-F с более глубоким уровнем нижней свободной молекулярной орбитали позволила расширить спектральный диапазон до 1000 nm и повысить максимальную фоточувствительность до 100 mA/W (при 825 nm), однако в спектре наблюдался провал при 800 nm. Для устранения этого недостатка была разработана фоточувствительная структура на основе смеси PBDTT-DPP:PC71BM:ITIC-F. Установлено, что введение фуллеренового акцептора в двухкомпонентную смесь на основе PBDTT-DPP:ITIC-F устраняет спектральный провал фоточувствительности и способствует ступенчатому переносу носителей заряда, в результате разработанная структура обладает спектральным откликом в диапазоне длин волн 400–950 nm, высокой фоточувствительностью 130 mA/W (при 818 nm) и улучшенными электрическими характеристиками. Продемонстрировано, что использование комбинации фуллеренового и нефуллеренового акцепторов в составе активного слоя структуры позволяет увеличить чувствительность органических фоточувствительных структур.

Ключевые слова: органические фоточувствительные структуры, производная фуллерена, нефуллереновый акцептор, спектральные характеристики, центрифугирование.

DOI: 10.61011/OS.2026.02.62695.8677-25

Введение

Современный уровень развития технологий визуализации, оптической связи, спектроскопии, биомедицинской диагностики и мониторинга окружающей среды стимулирует активный поиск новых решений в области создания фоточувствительных структур видимого и ближнего инфракрасного (ИК) диапазонов спектра [1,2]. Традиционно в данных областях применяются устройства на основе неорганических полупроводников, обладающих высокой подвижностью носителей заряда и фотохимической стабильностью. Однако данные материалы обладают рядом недостатков, таких как высокая стоимость производства, сложные технологические процессы и низкая механическая прочность, ограничивающая возможность создание гибких устройств, необходимых для разработки устройств „носимой“ электроники [3].

Альтернативой выступают фоточувствительные структуры, активный слой которых выполнен на основе органических полупроводниковых материалов. Их пре-

имуществами являются низкая стоимость сырья и процессов синтеза, возможность использования простых технологий изготовления фоточувствительных структур на их основе, включая методы центрифугирования и струйной печати. Благодаря малому весу и высокой механической прочности органических соединений фоточувствительные структуры могут быть сформированы на гибких подложках [4]. Кроме того, важным достоинством органических полупроводников является возможность тонкой настройки оптических и электронных свойств материалов путем модификации молекулярной структуры, что обеспечивает контроль положения энергетических уровней и ширины энергетического зазора, спектров поглощения и фоточувствительности, а также подвижности носителей заряда, что открывает перспективы для разработки компактных, энергоэффективных и многофункциональных устройств [5]. Несмотря на преимущества, широкому внедрению органических фоточувствительных структур (ОФС) препятствуют проблемы, связанные с ограниченной фотохимической стабильностью неко-

торых материалов и низкой подвижностью носителей заряда [6]. Ключевой особенностью работы ОФС от устройств на основе неорганических полупроводников является механизм генерации и разделения носителей заряда в органических полупроводниках. Поглощение фотона приводит к генерации экситона — связанной электронно-дырочной пары, которая должна достичь границы раздела донорного и акцепторного материалов (донорно-акцепторного интерфейса) для диссоциации на свободные носители [7,8]. Так как диффузионная длина экситона, т.е. расстояние, которое экситон может преодолеть за время жизни, мала (обычно 5–15 nm) [9], то ключевую роль в эффективности ОФС играет морфология активного слоя, в котором должно быть как высокое поглощение, так и возможность эффективной диссоциации экситонов, что накладывает обратные ограничения. С одной стороны, активный слой должен быть достаточно толстым, чтобы обеспечивалось достаточное поглощение падающего излучения, а с другой стороны, толщина активного слоя должна быть сопоставима с диффузионной длиной экситона в материале, иначе рекомбинация экситонов будет доминировать над диссоциацией, что приведёт к низкой фоточувствительности разрабатываемых устройств [10].

Решением этого противоречия стала концепция объемного гетероперехода, при котором донор и акцептор осаждаются одновременно, формируя взаимопроникающую наноструктурированную сеть, что создает множество интерфейсов, на которых может происходить эффективная диссоциация экситонов, в отличие от планарных структур, где донор и акцептор последовательно осаждаются друг на друга, в результате чего образуется один протяженный интерфейс [11]. Однако в структурах с объемным гетеропереходом высока вероятность рекомбинации уже разделенных носителей заряда на пути к электродам, что ограничивает общую эффективность устройства. Одним из методов, позволяющих ограничить рекомбинацию носителей зарядов, является создание многокомпонентных активных слоев, содержащих один донор и несколько акцепторов (или наоборот) [12].

Введение третьего компонента с тщательно подобранными положениями энергетических уровней верхней занятой и нижней свободной молекулярных орбиталей позволяет решить несколько задач: расширить спектральный диапазон поглощения, создать ступенчатую энергетическую диаграмму для облегчения разделения зарядов и снижения потерь на рекомбинацию, а также оптимизировать морфологию слоя для улучшения транспорта носителей заряда [13]. В частности, использование акцептора с узкой запрещенной зоной в сочетании с более широкозонным материалом позволяет расширить диапазон спектральной чувствительности.

Несмотря на значительный прогресс в области органических фоточувствительных структур, их чувствительность в ближнем ИК диапазоне спектра остается ограниченной вследствие особенностей фотогенерации и переноса носителей заряда в органических полупроводниках.

Как правило, спектральный диапазон чувствительности таких структур ограничен длинами волн до 800 nm, а в случае более широкого рабочего спектрального диапазона на ближний инфракрасный диапазон приходится спад спектральной чувствительности [14,15]. В связи с этим актуальной задачей является разработка активных слоев, обеспечивающих расширение спектрального диапазона фоточувствительности при сохранении высоких электрических характеристик устройств. Расширение спектрального отклика в длинноволновую область обычно достигается за счёт использования узкозонных доноров на основе сопряженных донорно-акцепторных полимеров и нефуллереновых акцепторов, что позволяет существенно усилить поглощение в длинноволновой области спектра, однако на практике это нередко сопровождается ухудшением морфологии активного слоя и увеличением вероятности рекомбинационных потерь. В то же время фуллереновые акцепторы, обладая более благоприятными электронно-транспортными свойствами, обеспечивают эффективный перенос электронов и подавление рекомбинации, но не позволяют в достаточной степени расширить спектральный отклик в ближнюю инфракрасную область [16]. Это обуславливает необходимость поиска компромиссных решений, сочетающих преимущества обоих типов акцепторов в рамках единого активного слоя.

Целью работы является разработка и исследование влияния состава органических фоточувствительных структур с объемным гетеропереходом на основе активного слоя, содержащего фуллереновый и нефуллереновый акцепторы, на спектральные характеристики и электрические параметры, а также методов расширения спектрального диапазона и повышения фоточувствительности в ближнем ИК диапазоне спектра.

1. Материалы и методы

1.1. Донор, акцепторы

В качестве донора был выбран поли{2,6'-4,8-ди(5-этилгексилтиенил)бензо[1,2-b;3,4-b]дитиофен-альт-5,5'-дибутилоктил-3,6-бис(5-тиофен-2-ил)пирроло[3,4-c]пиррол-1,4-дион} (PBDTT-DPP), структура которого представлена на рис. 1, а. Это узкозонный сопряженный полимер, состоящий из донорно-акцепторных звеньев, где роль донора выполняет бензодитиофен, а акцептора — дикетопирролопиррол [17]. Положения энергетических уровней верхней занятой молекулярной орбитали (HOMO) и нижней свободной молекулярной орбитали (LUMO) составляют -5.3 eV и -3.63 eV соответственно, ширина энергетического зазора (E_g) равна 1.67 eV.

В качестве акцептора была использована производная фуллерена — [6,6]-фенил C71 метиловый эфир масляной кислоты (PC71BM), которая является одним из наиболее широко используемых материалов с электронной проводимостью для создания органических фото-

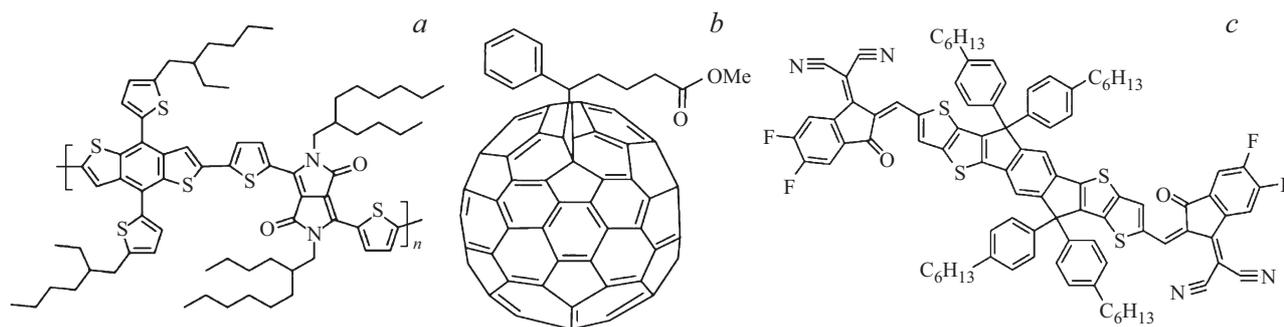


Рис. 1. Молекулярные структуры PBDTT-DPP (a), PC71BM (b) и ITIC-F (c).

электронных устройств [18]. Молекулярная структура PC71BM представлена на рис. 1, b. Энергии НОМО- и LUMO-уровней составляют -6.0 eV и -3.9 eV соответственно, E_g составляет 2.1 eV.

Для повышения поглощения в длинноволновой области спектра использовался узкозонный нефуллереновый акцептор — 3,9-бис(2-метил-((3-(1,1-дицианометил)-6,7-дифтор)-инданон))-5,5,11,11-тетракис(4-гексилфенил)-дитиено[2,3-d:2',3'-d']-s-индацено[1,2-b:5,6-b']дитиофен (ITIC-F), молекулярная структура которого представлена на рис. 1, c. Положение энергетических уровней соответствует -5.7 eV для НОМО и -4.1 eV для LUMO, а энергетический зазор составляет 1.6 eV.

1.2. Создание образцов

Изготовление исследуемых образцов и измерение их параметров проводились при нормальных комнатных условиях в атмосфере воздуха, без использования инертной среды. В рамках каждого эксперимента создавалась партия из 10 образцов.

Для формирования фоточувствительных структур использовался метод центрифугирования. В качестве подложек использовалось стекло с нанесенным на него тонким слоем FTO, выполняющим роль прозрачного анода. Подложки очищались при помощи ультразвуковой ванны в течение 20 min, а затем промывались в изопропиловом спирте и отжигались 10 min при 180°C для удаления органических загрязнений и адсорбированной влаги. Параллельно готовился раствор для формирования активного слоя методом центрифугирования. Донорный и акцепторный материалы растворяли в общем объеме растворителя (хлорбензола), концентрация раствора составляла 5 mg/ml, при этом соотношение донора и акцептора варьировалось с целью подбора состава активного слоя, обеспечивающего наибольшую чувствительность образцов. Время центрифугирования для всех образцов составляло 30 s, объем осаждаемого раствора — 60 μl , а скорость вращения подложки в процессе формирования активного слоя — 1000 rpm, так как при данной скорости формируются наиболее

однородные по толщине пленки. После нанесения активного слоя на подложку производился отжиг при температуре 70°C в течение 7 min, позволяющий удалить остатки растворителя и сформировать структуру. Затем поверх активного слоя формировался катод на основе эвтектического сплава индия, галлия и олова (InGaSn) при помощи маски с круглыми отверстиями диаметром 5 mm. На рис. 2 представлены схематичные изображения созданных структур.

1.3. Спектры поглощения

При измерении спектров поглощения на каждом образце были исследованы 25 точек, которые выбиралась таким образом, чтобы была исследована вся площадь образца, включая крайние точки.

Спектры поглощения пленок были измерены при помощи волоконно-оптического спектрометра USB4000 (Ocean Optics). Источником излучения служила галогенная лампа MR11. Для исключения влияния внешней засветки использовался светозащитный короб, в котором размещался источник излучения и держатель образцов. Измерение спектров производилось до формирования катода.

1.4. Спектры фоточувствительности

Измерения спектров фоточувствительности проводились в 5 точках, расположенных в центральной области образцов и выбираемых так, чтобы минимизировать краевые эффекты и исключить электрическое взаимодействие между соседними контактами.

Спектры фоточувствительности измерялись при помощи автоматизированного лабораторного стенда, состоящего из лампы накаливания, системы коллиматоров, монохроматора с дифракционной решеткой M266 (Solar), синхронного усилителя Lock-in Amplifier SR830 (Stanford Research Systems) и персонального компьютера. Лабораторный стенд управлялся персональным компьютером через специализированное программное обеспечение, разработанное в LabView, которое также обеспечивало запись и визуализацию данных. Все измерения проводились в режиме короткого замыкания.

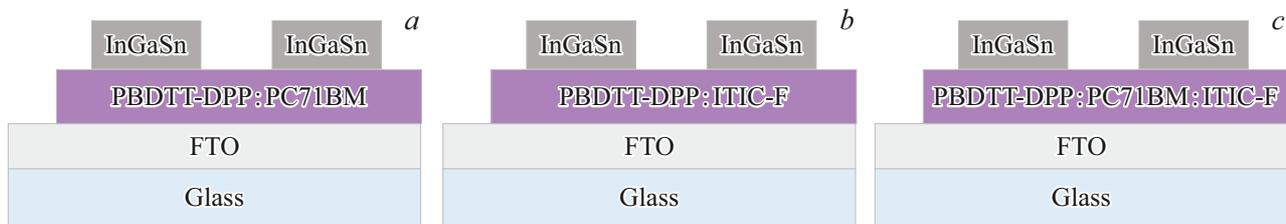


Рис. 2. Схематические изображения исследуемых структур.

При этом параметры окружающей среды и мощность падающего оптического излучения оставались неизменными. Стенд был отградуирован по чувствительности при помощи эталонного кремниевых фотоприемника.

Анализ распределения измеренных спектральных зависимостей показал, что стандартное отклонение поглощения по площади образцов не превышало 8%, тогда как для спектров фоточувствительности соответствующее отклонение составляло не более 5%, что свидетельствует о приемлемой однородности и воспроизводимости исследуемых образцов. Анализ распределения отклонений показал их сопоставимый характер во всём исследуемом спектральном диапазоне, без выраженной зависимости от длины волны, в связи с чем в работе представлены усредненные спектральные зависимости.

1.5. Электрические параметры

Плотность тока короткого замыкания и напряжение холостого хода определялись при помощи измерения световых вольт-амперных характеристик (ВАХ). Темновой ток был вычислен по обратной ветви ВАХ, измеренной без освещения. Измерения ВАХ осуществлялись с помощью источника-измерителя Keithley 2401. В качестве источника излучения использовалась лампа накаливания, калибровка которой осуществлялась с помощью кремниевых эталонных солнечных элементов.

2. Анализ результатов

На первом этапе исследования были созданы структуры с активным слоем на основе смеси PBDTT-DPP и PC71BM. Схематическое изображение исследуемой структуры типа FTO/PBDTT-DPP:PC71BM/InGaSn представлено на рис. 2, а. Энергетические зазоры PBDTT-DPP и PC71BM составляют 1.67 eV и 2.1 eV соответственно. Из чего следует, что наибольшее поглощение PBDTT-DPP и PC71BM приходится на видимый диапазон спектра. Для исследования спектров поглощения была создана серия образцов на основе отдельных материалов и смеси PBDTT-DPP:PC71BM (при соотношении донора и акцептора 1:1), результаты измерений представлены на рис. 3. Поглощение пленок на основе PBDTT-DPP охватывает диапазон длин волн от 400 до 860 nm с максимумами на длинах волн 690 и 760 nm, обусловленными внутримолекулярным переносом заряда [14], ширина спектра

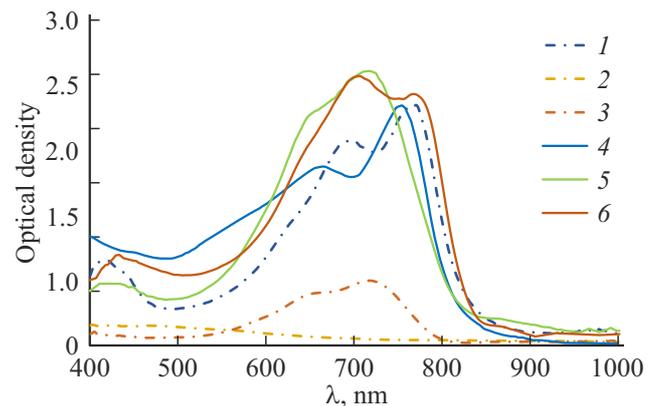


Рис. 3. Спектры поглощения пленок на основе: PBDTT-DPP — 1, PC71BM — 2, ITIC-F — 3, PBDTT-DPP:PC71BM — 4, PBDTT-DPP:ITIC-F — 5, PBDTT-DPP:PC71BM:ITIC-F — 6.

на полувысоте (FWHM) составляет 170 nm. Поглощение PC71BM не имеет ярко выраженного пика в видимом диапазоне спектра, а основное поглощение оптического излучения происходит на длинах волн 400–800 nm. Поглощение пленки на основе смеси является суммой кривых поглощения чистых материалов, наибольшее поглощение приходится на диапазон длин волн 400–870 nm с максимумами при 667 и 756 nm, FWHM равна 220 nm. Таким образом, смесь материалов обладает высоким поглощением в видимом диапазоне спектра с преобладанием в красном и ближнем инфракрасном диапазонах спектра.

В процессе изготовления ОФС было проведено исследование влияния соотношения донора и акцептора в составе активного слоя на интенсивность фоточувствительности, для этого были созданы образцы с соотношением донора и акцептора (1:1), (2:1), (1:2), (4:1) и (1:4). На рис. 4, а приведена энергетическая диаграмма исследуемой структуры. Результаты измерений спектральных зависимостей фоточувствительности представлены на рис. 4, б.

Для образцов с большей концентрацией донора, т.е. при соотношениях (2:1), (4:1), структуры имеет слабую фоточувствительность и в спектральной зависимости преобладают шумы, что может объясняться образованием недостаточного количества донорно-акцепторных интерфейсов, необходимых для эффективной диссоци-

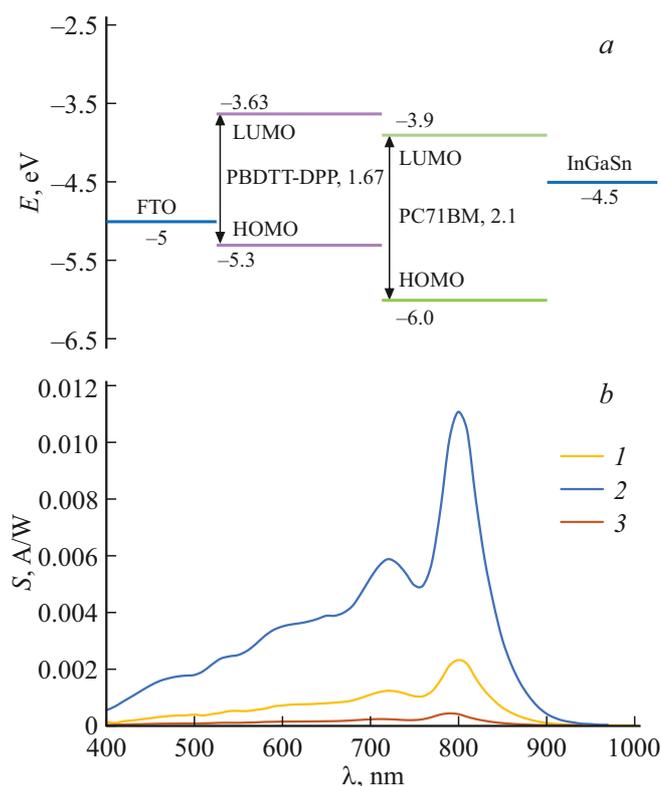


Рис. 4. (а) Энергетическая диаграмма структуры FTO/PBDTT-DPP:PC71BM/InGaSn. (б) Спектры фоточувствительности структур с различной концентрацией донора и акцептора: (1:1) — 1, (1:2) — 2, (1:4) — 3.

ации экситонов. При соотношении (1:1) фоточувствительность увеличивается и сигнал становится различим, спектр охватывает диапазон длин волн от 400 до 900 nm, а наибольший сигнал наблюдается в диапазоне длин волн от 760 до 830 nm. Максимум фоточувствительности составил 2 mA/W на длине волны 800 nm. Увеличение доли акцепторной компоненты, наоборот, способствует увеличению донорно-акцепторных интерфейсов и образованию каналов переноса электронов. Для образцов с соотношением донора и акцептора равным (1:2) наблюдается увеличение интенсивности фоточувствительности почти в 5 раз. Максимум фоточувствительности соответствует длине волны 796 nm и составляет 11 mA/W, что определяется переходами в PBDTT-DPP. При дальнейшем увеличении доли акцептора уровень фоточувствительности снижается, что может быть объяснено ухудшением морфологии пленки из-за агрегации PC71BM, в результате чего максимальная интенсивность фоточувствительности составила всего лишь 0.4 mA/W. Таким образом, оптимальным является состав активного слоя с соотношением донора и акцептора — (1:2). Для исследуемых образцов плотность тока короткого замыкания составила 0.16 mA/cm², а напряжение холостого хода — 0.5 V. Плотность темного тока равна 100 nA/cm².

Фототоки и чувствительность исследуемых образцов оказались низкими, что может быть вызвано малой разницей энергий положений уровней LUMO-донора и акцептора, а следовательно, низким встроенным полем, необходимым для движения экситона к гетерогранице [19].

Для увеличения встроенного поля и большей локализации фоточувствительности в ближнем ИК диапазоне спектра на втором этапе исследования акцептор был заменен на ИТIC-F, который имеет более глубокий уровень LUMO (−4.1 eV), а также меньшую ширину энергетического зазора равную 1.6 eV по сравнению с PC71BM. На рис. 2, б представлено схематичное изображение рассматриваемой структуры.

Для исследования спектров поглощения были созданы образцы на основе отдельных материалов и смеси PBDTT-DPP:ИТIC-F (при соотношении донора и акцептора — 1:1). Результаты измерения представлены на рис. 3. Наибольшим поглощением ИТIC-F обладает в диапазоне длин волн от 550 до 800 nm с максимумами на длинах волн 654 и 722 nm, а FWHM составляет 175 nm. Спектр поглощения пленок на основе смеси PBDTT-DPP:ИТIC-F по сравнению с образцами на основе PBDTT-DPP:PC71BM имеет более интенсивное поглощение в диапазоне длин волн от 622 до 745 nm, что обусловлено вкладом ИТIC-F. Максимум поглощения пленок на основе смеси PBDTT-DPP:ИТIC-F приходится на 716 nm, FWHM составила 177 nm.

Было проведено исследование влияния концентрации донора и акцептора в составе активного слоя на основе смеси PBDTT-DPP:ИТIC-F на спектральную зависимость фоточувствительности. Как установлено ранее, увеличение доли донорной компоненты не дает значительного положительного влияния на увеличение фотоотклика ОФС из-за ухудшения морфологии активного слоя и образования изолированных донорных доменов, что снижает число активных донорно-акцепторных интерфейсов, поэтому оценивалось только влияние увеличения акцепторной составляющей активного слоя. Результаты представлены на рис. 5, б. На рис. 5, а приведена энергетическая диаграмма исследуемых структур.

Для исследуемых образцов спектр фоточувствительности охватывает диапазон длин волн от 450 до 1000 nm и имеет 2 выраженных максимума. Для структуры с равным содержанием донора и акцептора первый максимум наблюдается на длине волны 740 nm, второй — на 830 nm. Для структуры с большим содержанием ИТIC-F максимумы немного смещены в синюю область и соответствуют длинам волн 736 и 825 nm. Также на спектре присутствует коротковолновое плечо, которое может быть обусловлено переходами с более глубоких молекулярных орбиталей донора. При этом для структуры с преобладанием акцептора значительно снижается фоточувствительность в диапазоне длин волн от 800 до 1000 nm, что объясняется уменьшением вклада поглощения донорного компонента. Поэтому для разработки

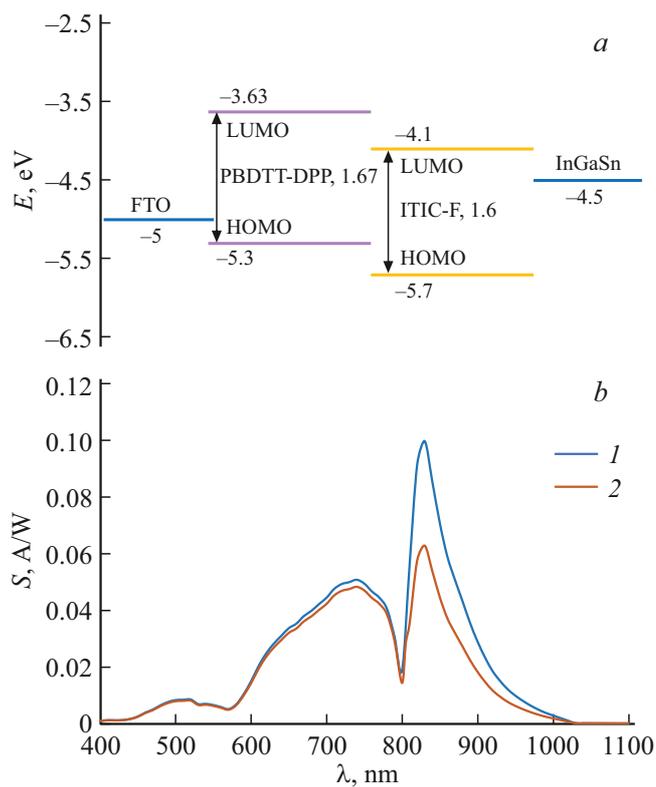


Рис. 5. (а) Энергетическая диаграмма структуры FTO/PBDTT-DPP:ITIC-F/InGaSn. (б) Спектры фоточувствительности структур с различной концентраций донора и акцептора: (1:1) — 1, (1:2) — 2.

ОФС с высоким фотооткликом в ближнем инфракрасном диапазоне спектра предпочтительно использовать равные концентрации PBDTT-DPP и ITIC-F. Для структуры с соотношением донора и акцептора (1:1) максимальная фоточувствительность составила 100 mA/W (при 825 nm), плотность тока короткого замыкания — 1.1 mA/cm², напряжение холостого хода — 0.75 V, а плотность темного тока равна 130 nA/cm².

На спектрах фоточувствительности структур на основе PBDTT-DPP наблюдается выраженный провал на длинах волн 750 nm для образцов на основе смеси PBDTT-DPP:PC71BM и 800 nm для образцов на основе PBDTT-DPP:ITIC-F, несмотря на сохранение заметного оптического поглощения. Оптическая запрещенная зона полимера PBDTT-DPP составляет ~ 1.52 eV. Возбуждение вблизи этой энергии, вероятно, приводит преимущественно к формированию локализованных на дикетопирролопирроле (DPP) внутримолекулярных состояний переноса заряда, которые характеризуются высокой кулоновской связью электрон-дырочной пары и ограниченной пространственной делокализацией. Вследствие слабой связи таких состояний с транспортными уровнями и межмолекулярными каналами переноса заряда вероятность их диссоциации понижается, что и проявляется в виде провала фоточувствительности.

Однако при дальнейшем увеличении длины волны возбуждение начинает воздействовать на более низкоэнергетические состояния, связанные с донорно-акцепторным интерфейсом, формируемые между HOMO PBDTT-DPP и LUMO акцептора. Такие состояния обладают меньшей энергией связи, что повышает вероятность их диссоциации в присутствии встроенного электрического поля устройства.

Смещение положения провала при использовании различных акцепторов связано с изменением энергетического выравнивания LUMO-уровней и энергии межмолекулярного состояния переноса носителей заряда на границе PBDTT-DPP/акцептор. Для акцепторов с более глубоким LUMO-уровнем, ITIC-F, энергетический разрыв между LUMO DPP-фрагментов и LUMO-акцептора уменьшается, что стабилизирует состояния межмолекулярного переноса носителей заряда и смещает их энергетическое положение в сторону меньших энергий (больших длин волн). В результате спектральная область, в которой происходит конкуренция между локализованными состояниями внутримолекулярного переноса и эффективно диссоциирующим состоянием межмолекулярного переноса носителей заряда, смещается, что приводит к изменению положения минимума фоточувствительности. Таким образом, провал отражает спектральный переход между режимами внутримолекулярного и межмолекулярного переноса заряда, а его положение определяется совместным вкладом электронной структуры PBDTT-DPP и энергетики используемого акцептора.

Для подавления провала на спектре фоточувствительности структур на основе PBDTT-DPP:ITIC-F в состав активного слоя был добавлен PC71BM. Введение фуллеренового акцептора должно поспособствовать формированию дополнительных энергетических путей переноса электронов и снижению вероятности рекомбинации носителей заряда, что приведет к восстановлению фоточувствительности в данной спектральной области. Для изготовления образцов была использована концентрация донора и акцепторов равная (1:0.5:0.5). Материалы растворялись в общем объеме растворителя. Структура экспериментальных образцов на основе смеси PBDTT-DPP:PC71BM:ITIC-F приведена на рис. 2, с.

Спектр поглощения пленки на основе трехкомпонентной смеси находится в диапазоне длин волн от 400 до 900 nm с преобладанием в красной области, как показано на рис. 3. Максимум поглощения наблюдается на длине волны 709 nm, что определяется поглощением в смеси PBDTT-DPP:ITIC-F, максимум меньшей интенсивности на длине волны 762 nm возникает из-за поглощения в смеси PBDTT-DPP:PC71BM, которая также дает небольшой вклад в поглощение в коротковолновой области спектра (от 400 до 565 nm).

На рис. 6, а изображена энергетическая диаграмма исследуемых структур FTO/PBDTT-DPP:PC71BM:ITIC-F/InGaSn, на рис. 6, б приведен спектр фоточувствительности. Для наглядности на рисунке также представлены

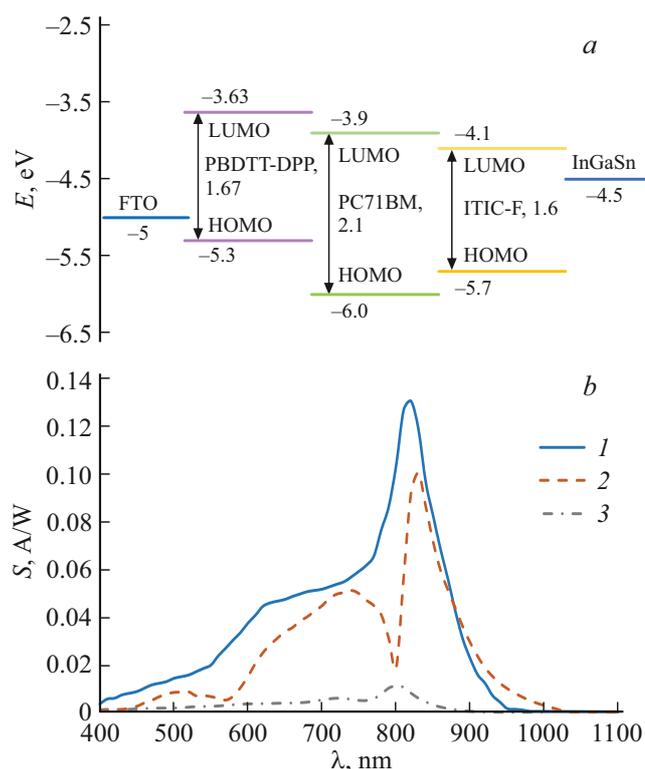


Рис. 6. (а) Энергетическая диаграмма структуры FTO/PBDTT-DPP:PC71BM:ITIC-F/InGaSn. (б) Спектры фоточувствительности структур на основе смесей: PBDTT-DPP:PC71BM:ITIC-F — 1, PBDTT-DPP:ITIC-F — 2, PBDTT-DPP:PC71BM — 3.

спектры фоточувствительности структуры на основе смесей PBDTT-DPP:ITIC-F, PBDTT-DPP:PC71BM.

Спектр фоточувствительности образцов на основе PBDTT-DPP:PC71BM:ITIC-F находится в диапазоне длин волн от 400 до 950 nm. Максимум фоточувствительности соответствует длине волны 818 nm и составляет 130 mA/W, что на 30 mA/W больше, чем для структуры без производной фуллерена. При этом дополнительно в спектре фоточувствительности удалось исключить минимум на длине волны 800 nm. Полученный результат согласуется с данными других авторов [14,15,20–22], однако в указанных исследованиях используются более сложные конфигурации устройств, включающих транспортные слои, или технологии формирования образцов, требующие использование атмосферы инертного газа. Электрические параметры исследуемой структуры также были улучшены. Плотность тока короткого замыкания образца составила 2.2 mA/cm², что в 2 раза больше, чем у структуры без добавления PC71BM, при напряжении холостого хода 0.8 V. Плотность темного тока составила 68 nA/cm², что почти в 2 раза меньше, чем для образцов без производной фуллерена.

Таким образом, сочетание фуллеренового и нефуллеренового акцепторов позволило расширить спектральный диапазон фоточувствительности по сравнению со структурой, содержащей только PC71BM, а также уве-

личить интенсивность сигнала по сравнению с образцами на основе двухкомпонентных смесей, что можно объяснить при помощи рис. 7, на котором представлены наиболее возможные пути переноса носителей заряда в исследуемой ОФС.

Пути „А“ и „В“ аналогичны процессам в бинарных смесях PBDTT-DPP:PC71BM и PBDTT-DPP:ITIC-F соответственно. Путь „В“ является предпочтительным, так как полезный сигнал при этом пути переноса носителей заряда оказывается выше. Пути „С“ и „D“ возникают только в трехкомпонентной смеси, при этом путь „С“ является более энергетически выгодным, способствующим улучшению параметров исследуемой структуры. В этом случае возможен ступенчатый перенос электронов от PBDTT-DPP к ITIC-F через PC71BM, что облегчает разделение носителей заряда и снижает их рекомбинацию, способствуя лучшему токопереносу в структуре. Одновременно за счет глубокого уровня НОМО PC71BM образуется потенциальный барьер для дырок, локализованных в доноре, что также способствует уменьшению вероятности рекомбинации на донорно-акцепторном интерфейсе. Путь „D“, наоборот, является невыгодным из-за образования потенциального барьера для электронов LUMO уровнем PC71BM; он даёт возможность ступенчатого переноса дырок, но его вклад в полезный сигнал незначителен из-за низкой эффективности генерации и переноса дырок в акцепторном материале по сравнению с донором.

3. Заключение

Разработана технология создания органических фоточувствительных структур видимого и ближнего инфракрасного диапазонов спектра с объемным гетеропереходом и исследовано влияние добавления в структуру дополнительного акцептора.

При исследовании влияния состава активного слоя на основе смеси PBDTT-DPP:PC71BM наибольшей фоточувствительностью обладают образцы с соотношением донора и акцептора равным (1:2), демонстрирующие спектральный отклик в диапазоне длин волн от 400 до 900 nm. Однако интенсивность фоточувствительности составила всего 11 mA/W при $\lambda = 796$ nm, что объясняется маленькой разницей между уровнями LUMO донора и акцептора, ограничивающей встроенное поле. Для исследуемых образцов плотность тока короткого замыкания составила 0.16 mA/cm², а напряжение холостого хода — 0.5 V, темновые токи равнялись 100 nA/cm².

Для увеличения интенсивности полезного сигнала и расширения спектрального диапазона в ближнем ИК область акцептор на основе производной фуллерена был заменен на нефуллереновый акцептор ITIC-F, обладающий более глубоким уровнем LUMO. ОФС на основе смеси PBDTT-DPP:ITIC-F продемонстрировала расширенный спектр чувствительности (450–1000 nm) с максимальной интенсивностью равной 100 mA/W (при

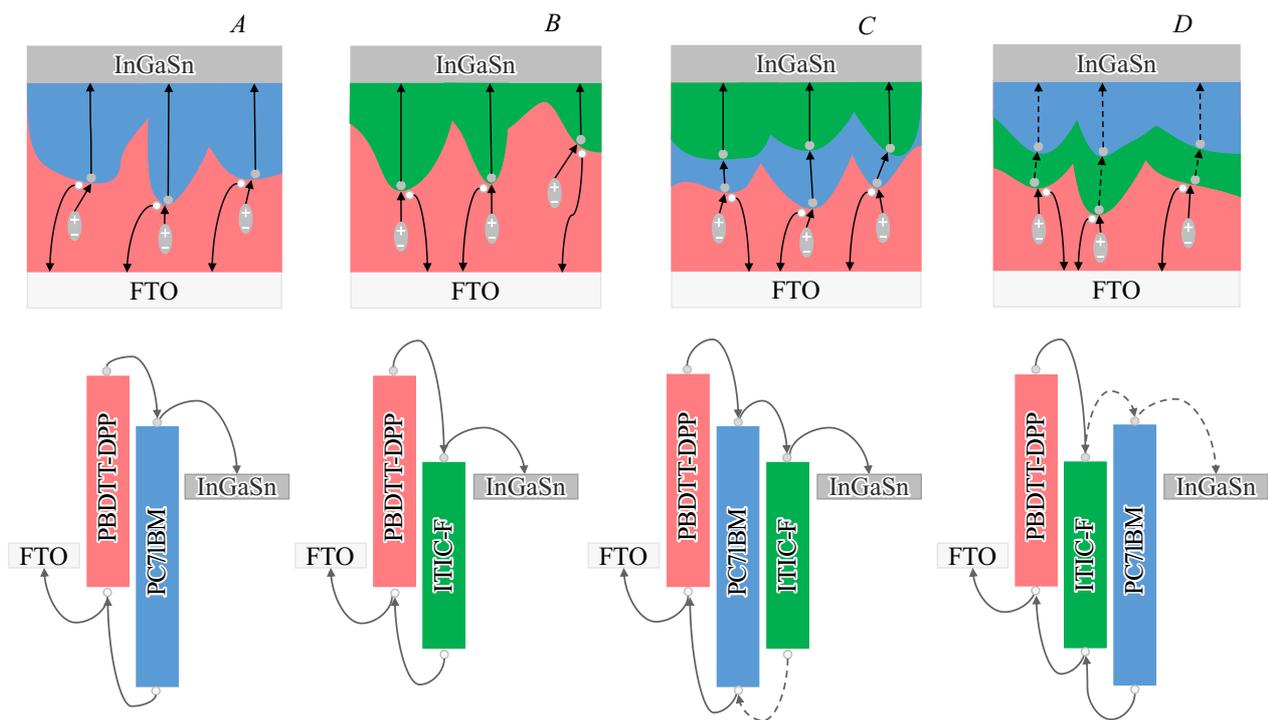


Рис. 7. Наиболее возможные пути генерации и переноса носителей заряда в структуре на основе смеси PBDTT-DPP:PC71BM:ITIC-F.

$\lambda = 825 \text{ nm}$). Однако на спектре фоточувствительности наблюдается провал на длине волны 800 nm , что ограничивает потенциальное применение разработанной ОФС. Плотность тока короткого замыкания для исследуемых образцов составила 1.1 mA/cm^2 , напряжение холостого хода — 0.75 V , а плотность темнового тока оказалась равна 130 nA/cm^2 .

Для устранения провала была разработана фоточувствительная структура на основе трехкомпонентной смеси PBDTT-DPP:PC71BM:ITIC-F, объединившая преимущества фуллеренового и нефуллеренового акцепторов. Введение PC71BM в структуру на основе PBDTT-DPP:ITIC-F позволило устранить провал при 800 nm и улучшить транспорт электронов за счет ступенчатого механизма переноса через оба акцептора. В результате разработанная ОФС продемонстрировала рабочий спектральный диапазон $400\text{--}950 \text{ nm}$, высокую фоточувствительность 130 mA/W при $\lambda = 818 \text{ nm}$ и улучшенные электрические характеристики: плотность тока короткого замыкания увеличилась до 2.2 mA/cm^2 при напряжении холостого хода 0.8 V , а темновой ток снизился до 68 nA/cm^2 . Анализ путей переноса носителей заряда показал, что наиболее эффективным является ступенчатый механизм, где PC71BM выступает в роли промежуточной ступени для электронов, одновременно создавая барьер для дырок и уменьшая вероятность их рекомбинации.

Таким образом, в работе продемонстрировано, что использование трехкомпонентной смеси на основе органического донора и комбинации фуллеренового и

нефуллеренового акцепторов позволяет одновременно расширить спектральный диапазон чувствительности в ближнюю ИК область и повысить эффективность генерации и сбора носителей заряда за счет оптимизации морфологии и энергетических уровней материалов, входящих в состав активного слоя. Результаты работы вносят вклад в развитие технологий создания гибких и эффективных фоточувствительных структур для нового поколения.

Финансирование работы

Исследование проводилось в рамках проекта № FSEE-2025-0013.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P.V. Pham, S.C. Lims, A. Kumar, R.K. Ulaganathan, R.I. Stantchev, R. Sankar. Chem. Eng. J., **522**, 167554 (2025). DOI: 10.1016/j.cej.2025.167554
- [2] J. Chen, J. Wang, X. Li, J. Chen, F. Yu, J. He, J. Wang, Z. Zhao, G. Li, X. Chen, W. Lu. Sensors, **22** (2), 677 (2022). DOI: 10.3390/s22020677
- [3] H. Ren, J.-D. Chen, Y.-Q. Li, J.-X. Tang. Adv. Sci., **8** (1), 2002418 (2021). DOI: 10.1002/adv.202002418
- [4] Y. Wang, J. Kublitski, S. Xing, F. Dollinger, D. Spoltore, J. Benduhn, K. Leo. Mater. Horiz., **9**, 220 (2022). DOI: 10.1039/D1MH01215K

- [5] M.C. Scharber, N.S. Sariciftci. *Adv. Mater. Technol.*, **6** (4), 2000857 (2021). DOI: 10.1002/admt.202000857
- [6] D. Neher, J. Kniepert, A. Elimelech, L.J.A. Koster. *Sci. Rep.*, **6**, 24861 (2016). DOI: 10.1038/srep24861
- [7] O.V. Mikhnenko, P.W.M. Blom, T.-Q. Nguyen. *Energy Environ. Sci.*, **8**, 1867 (2015). DOI: 10.1039/C5EE00925A
- [8] T. Shan, X. Hou, X. Yin, J.X. Guo. *Front. Optoelectron.*, **15**, 49 (2022). DOI: 10.1007/s12200-022-00049-w
- [9] M.D.M. Faure, B.H. Lessard. *J. Mater. Chem. C*, **9**, 14 (2021). DOI: 10.1039/D0TC04146G
- [10] P.C.Y. Chow, T. Someya. *Adv. Mater.*, **32** (15), 1902045 (2020). DOI: 10.1002/adma.201902045
- [11] M.D. Pavlova, N.A. Khorshev, I.A. Lamkin, A.E. Degterev, I.A. Zorin, S.A. Tarasov. *J. Opt. Technol.*, **92** (1), 48 (2025). DOI: 10.1364/JOT92.000048
- [12] G. Bhat, M. Kielar, P. Sah, A.K. Pandey, P. Sonar. *Adv. Electron. Mater.*, **10** (2), 2300583 (2023). DOI: 10.1002/aelm.202300583
- [13] M. Günther, N. Kazerouni, D. Blätte, J.D. Perea, B.C. Thompson, T. Ameri. *Nat. Rev. Mater.*, **8**, 456 (2023). DOI: 10.1038/s41578-023-00545-1
- [14] Q. Wang, Y. Zhang, Z. Wei. *Chin. J. Chem.*, **41** (8), 958 (2023). DOI: 10.1002/cjoc.202200686
- [15] S. Alam, J. Lee. *Mater. Today Chem.*, **46**, 102718 (2025). DOI: 10.1016/j.mtchem.2025.102718
- [16] S. Yuan, W. Luo, M. Xie, H. Peng. *RSC Adv.*, **15** (4), 2470 (2025). DOI: 10.1039/D4RA08370A
- [17] J. Jiang, H. Chen, H. Lin, C. Yu, S. Lan, C. Liu, K. Wei. *Polym. Chem.*, **4**, 5321 (2013). DOI: 10.1039/C3PY00132F
- [18] R. Ganesamoorthy, G. Sathiyam, P. Sakthivel. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **161**, 102 (2017). DOI: 10.1016/j.solmat.2016.11.024
- [19] M. Casademont-Viñas, D. Capolat, A. Quesada-Ramírez, M. Reinfelds, G. Trimmel, M. Sanviti, J. Martín, A.R. Goñi, T. Kirchartz, M. Campoy-Quiles. *J. Mater. Chem. A*, **12**, 16716 (2024). DOI: 10.1039/D4TA01944J
- [20] T. Li, G. Hu, L. Tao, J. Jiang, J. Xin, Y. Li, W. Ma, L. Shen, Y. Fang, Y. Lin. *Sci. Adv.*, **9** (13), eadf6152 (2023). DOI: 10.1126/sciadv.adf6152
- [21] M. Babics, H. Bristow, W. Zhang, A. Wadsworth, M. Neophytou, N. Gasparini, I. McCulloch. *J. Mater. Chem. C*, **9**, 2375 (2021). DOI: 10.1039/D0TC05341D
- [22] L. Lv, J. Yu, X. Sui, J. Wu, X. Dong, G. Lu, X. Liu, A. Peng, H. Huang. *J. Mater. Chem. C*, **7** (19), 5739 (2019). DOI: 10.1039/C9TC00576E