

06;12

Исследования фотопроводящих и фотодиэлектрических свойств гетероструктур из пленок поли-*N*-эпоксипропилкарбазола и МЕН-PPV с добавкой октабутилфталоцианина цинка

© Н.А. Давиденко,¹ С.В. Дехтяренко,¹ А.В. Козинец,¹ А.С. Лобач,² Е.В. Мокринская,¹
В.А. Скрышевский,¹ Н.Г. Спицына,² С.Л. Студзинский,¹ О.В. Третьяк,¹ Л.С. Тонкопиева¹

¹ Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
01601 Киев, Украина
e-mail: daviden@ukrpack.net

² Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия

(Поступило в Редакцию 17 марта 2010 г.)

Получены гетероструктуры из пленок поли-*N*-эпоксипропилкарбазола и [2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фенилен-винилена] с добавками 2,3,9,10,16,17,23,24-октабутилфталоцианина цинка. Исследованы фотопроводящие и фотодиэлектрические свойства гетероструктур в области поглощения металлокомплекса. Фоточувствительность исследованных образцов определяется триплетным состоянием фотогенерированных электронно-дырочных пар, их диссоциацией во внешнем электрическом поле и захватом носителей заряда на энергетические ловушки. Повышенная фоточувствительность гетероструктур по сравнению с монослоями пленок поясняется большей эффективностью диссоциации фотогенерированных электронно-дырочных пар и нивелированием ловушек для неравновесных носителей заряда на границах раздела пленок.

Введение

Органические материалы, используемые в фотовольтаических системах, многообразны по своей химической природе. Основной задачей многочисленных исследований в области химической фотоники в основном является создание молекулярных композиций ароматических и гетероароматических соединений, интенсивно поглощающих в области солнечного излучения. В последние годы разработаны фотовольтаические системы на основе богатых электронами фталоцианинов, а также синтезирован новый класс сопряженных полимеров, содержащих порфирин, пара-фенилен-винилена (PPV) и фуллереновые части [1–4]. Одним из наиболее распространенных материалов данного класса полимерных соединений является поли [2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фенилен-винилена] (МЕН-PPV).

Длинноволновый край поглощения МЕН-PPV без специально введенных добавок находится вблизи длины волны света $\lambda \approx 600$ nm. Для смещения спектра фоточувствительности фотоэлектрических преобразователей в ближнюю инфракрасную (ИК) область создают пленки полимерных композитов (ППК) с добавками органических красителей или металлокомплексов [5–11]. Наличие в ППК ионов металлов увеличивает скорость синглет-триплетной конверсии в электронно-дырочных парах (ЭДП), которые образуются в результате внутреннего фотоэффекта [12–14]. Для геминальных ЭДП увеличение скорости спиновой конверсии приводит к возрастанию скорости диссоциации ЭДП на свободные носители тока.

Время жизни ЭДП, которые состоят из двух парамагнитных частиц с коррелированными спинами, может

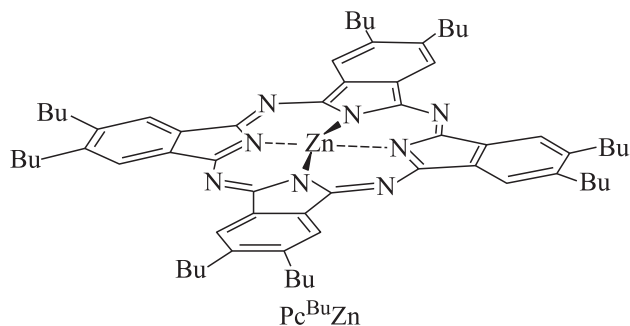
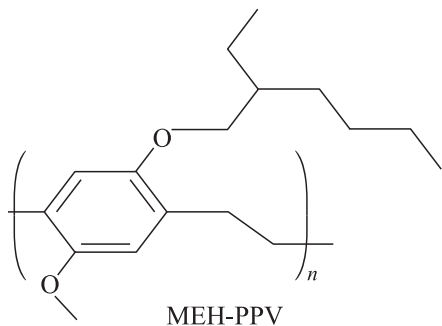
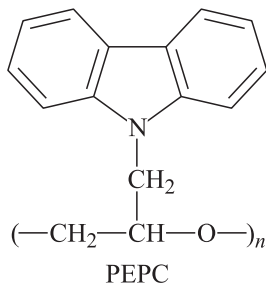
быть увеличено в случае фотогенерации ЭДП на границе раздела двух ППК с различающимися электронно-донорными свойствами. В последнем случае переход носителя заряда из одного слоя ППК к другому зависит от энергетического барьера между слоями и может уменьшить вероятность геминальной рекомбинации носителей заряда. Примером таких гетероструктур являются ППК на основе МЕН-PPV и карбазолилсодержащих полимеров или олигомеров (например, поли-*N*-эпоксипропилкарбазол — РЕРС), первый из которых обладает электронной и дырочной проводимостью, а второй — только дырочной проводимостью.

Ранее были изучены электропроводящие свойства гетероструктуры РЕРС/PPV [15] и обнаружены некоторые интересные особенности, что связано с наличием разности потенциалов ионизации карбазольных фрагментов РЕРС и молекул PPV. Однако фотопроводящие свойства гетероструктур на основе ППК РЕРС и МЕН-PPV с сенсibiliзирующими добавками не исследованы.

Целью настоящей работы есть изучение фотопроводящих и фотодиэлектрических свойств гетероструктур на основе пленок РЕРС и МЕН-PPV с добавками 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-октабутилфталоцианина цинка ($\text{Pc}^{\text{Bu}}\text{Zn}$), который является эффективным сенсibiliзатором фотопроводимости ППК.

Образцы и методика эксперимента

Для приготовления образцов использовали РЕРС, МЕН-PPV и $\text{Pc}^{\text{Bu}}\text{Zn}$, структурные формулы молекул которых приведены ниже.



Образцы для исследований готовили в виде структур со свободной поверхностью:

(стеклянная подложка)/ППК, где ППК — (РЕРС, МЕН-РРВ, МЕН-РРВ + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn, РЕРС/МЕН-РРВ + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn, МЕН-РРВ + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn/РЕРС)

и сэндвич-структур: (стеклянная подложка)/ИТО/ППК/Ag, где ППК — (МЕН-РРВ + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn, МЕН-РРВ + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn/РЕРС, РЕРС/МЕН-РРВ + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn); ИТО — электропроводящий слой SnO₂: In₂O₃.

Гетероструктуры РЕРС/МЕН-РРВ + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn, МЕН-РРВ + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn/РЕРС готовили методом последовательного нанесения слоев соответствующих ППК из растворов на стеклянные подложки со слоем ИТО и их последовательного высушивания. Толщина слоев в гетероструктурах была одинакова, а общая толщина ППК составляла ~ 2.0 μm и ее измеряли с помощью интерференционного микроскопа.

В образцах со свободной поверхностью измеряли спектры оптической плотности (D) в диапазоне длин волн света $\lambda = 400\text{--}900\text{ nm}$. Образцы сэндвич-структуры использовали для измерений плотности тока до облучения светом и плотности фототока (j_1, j_2) во время и после облучения светом с длиной волны соответственно

$\lambda_1 = 633, \lambda_2 = 337\text{ nm}$ в зависимости от электрического напряжения U (соответственно — от напряженности электрического поля E), приложенного к электрическим контактам, напряженности U , напряженности (H) внешнего магнитного поля, длительности времени (t) облучения и после выключения света. В качестве источника света для измерений j_1 использовали He-Ne-лазер с мощностью излучения 15 mW, а для измерений j_2 — импульсный азотный лазер с длительностью импульса излучения 8 ns и мощностью в импульсе 20 mW.

Для исследования изменений j_1 в магнитном поле использовали электромагнит, величину H между полюсами которого можно изменять в диапазоне 0–5.5 kOe. Рассчитывали относительную величину изменения j_1 под действием магнитного поля $\delta j_{1\text{max}} = [j_{1\text{max}}(H) - j_{1\text{max}}(0)] / j_{1\text{max}}(0)$, где $j_{1\text{max}}(0)$ — максимальное значение j_1 в отсутствие H , $j_{1\text{max}}(H)$ — максимальное значение плотности этого фототока при наложении магнитного поля. Величину U изменяли в диапазоне 1–300 V. Кинетику тока регистрировали с помощью запоминающего осциллографа. В образцах сэндвич-структуры измеряли также зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) и электрической емкости (C) от частоты (f) синусоидального переменного электрического напряжения с амплитудным значением $U = 1\text{--}30\text{ V}$ без облучения и при облучении светом из области поглощения Pc^{Bu}Zn. Величину f изменяли в диапазоне 80–2 · 10⁵ Hz. Из этих измерений рассчитывали величину

$$\Delta \text{tg } \delta = \frac{\text{tg } \delta_{PH} - \text{tg } \delta_0}{\text{tg } \delta_0}$$

и

$$\Delta C = \frac{C_{PH} - C_0}{C_0},$$

где $\text{tg } \delta_{PH}$, C_{PH} и $\text{tg } \delta_0$, C_0 — соответственно значение тангенса угла диэлектрических потерь, емкости после включения и до включения монохроматического света с λ_1 . Все измерения проводили при комнатной температуре, которая соответствует условиям практического применения ППК.

Результаты и их обсуждение

В видимой области света пленки РЕРС не обладают собственным поглощением света, а пленки МЕН-РРВ характеризуются слабо выраженным максимумом поглощения вблизи $\lambda = 520\text{ nm}$. При наличии Pc^{Bu}Zn в ППК наблюдается полоса поглощения в ближней ИК области света (рис. 1), которая определяется поглощением молекулы Pc^{Bu}Zn.

На рис. 2 приведены результаты измерений кинетики нарастания j_1 после начала облучения до квазистационарного значения $j_{1\text{max}}$, (a, b, c) а также зависимости $j_{1\text{max}}$ от E . В двойных логарифмических координатах графики этой зависимости могут быть аппроксимированы прямыми линиями, что

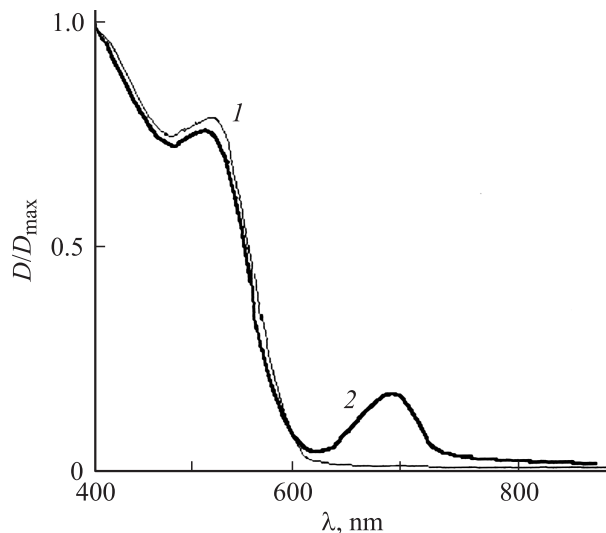


Рис. 1. Спектры поглощения пленок МЕН-PPV (1) и МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn (2).

позволяет описать ее аналитическим выражением $j_{1\max} \propto E^{m_1}$. Из рис. 2 видно, что величина показателя степени $m_1 > 2$ и она не зависит от полярности U . Но значение $j_{1\max}$ увеличивается при переходе от образцов ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag к образцам ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn/PEPC–Ag, ИТО–PEPC/МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag и в двух последних случаях существенно зависит от полярности U . Это означает, что фотопроводящие свойства гетероструктур исследуемых ППК, в отличие от об-

разцов с МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn, являются чувствительными к полярности приложенного электрического напряжения. Более того, отрицательная полярность U на электроде ИТО в образцах ИТО–PEPC/МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag обеспечивает не только увеличение $j_{1\max}$ в рассматриваемом ряду ППК, но и уменьшает вклад замедленной составляющей фототока после начала и окончания облучения образцов светом с длиной волны λ_1 (рис. 2).

Так как приготовление образцов гетероструктур с ППК МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn/PEPC, PEPC/МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn осуществлялось посредством полива растворов, то правомерен вопрос о возможности механического смешивания компонент PEPC и МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn в гетероструктурах.

На рис. 3 представлены примеры кинетики фототока j_2 в зависимости от полярности U . Зарегистрировано увеличение амплитуды импульса переходного тока фотопроводимости в образцах с ИТО–PEPC/МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag при переходе от отрицательной к положительной полярности U на электроде ИТО и отсутствие такого импульса в образцах с ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag, ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn/PEPC–Ag. Ранее было установлено, что при облучении ультрафиолетовым (УФ) светом в слоях PEPC происходит фотогенерация дырок с подвижностью $\sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, а в ППК на основе PPV — подвижность неравновесных носителей заряда $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$. Так как нами был использован осциллограф с фронтом нарастания импульса переходного тока $\sim 5 \text{ ns}$, то в экспериментах с образцами ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn/PEPC–Ag при ис-

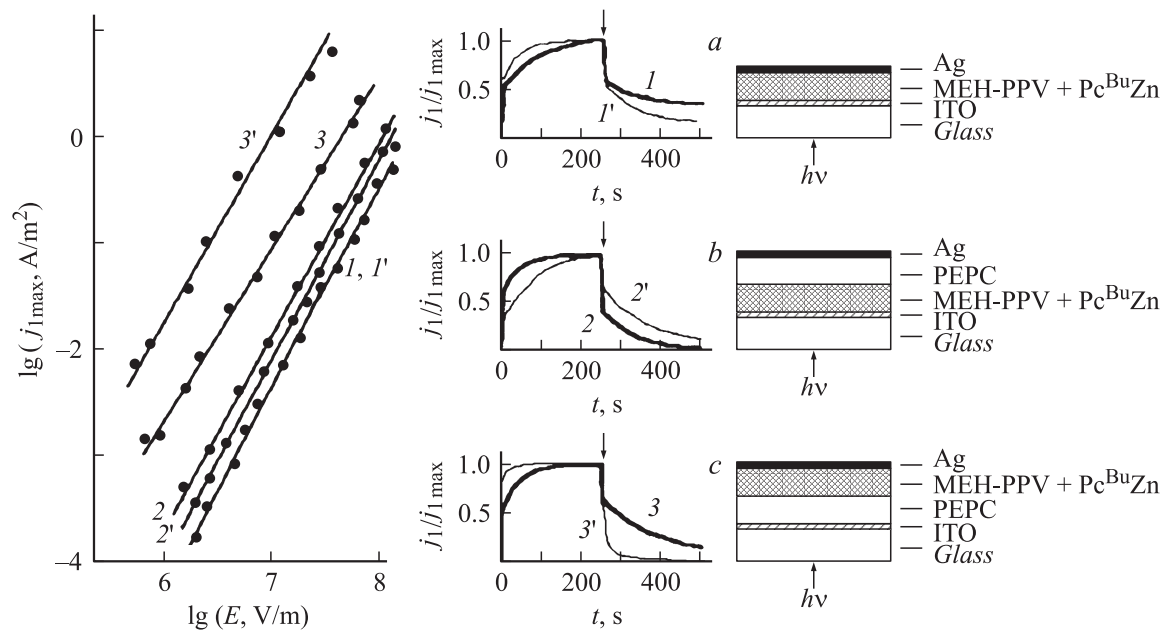


Рис. 2. Зависимости $\lg j_{1\max} \propto \lg E$ и $j_1/j_{1\max} = f(t)$ (эпюры $a-c$) в образцах с ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag (1, 1', a); ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn/PEPC–Ag (2, 2', b); ИТО–PEPC/МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag (3, 3', c) при положительной (1–3) и отрицательной (1'–3') полярности U на электроде ИТО. Кроме того, показаны изображения сечений исследуемых образцов. Интенсивность света 20 W/m^2 . Момент выключения света на эпюрах $a-c$ указан вертикальной стрелкой.

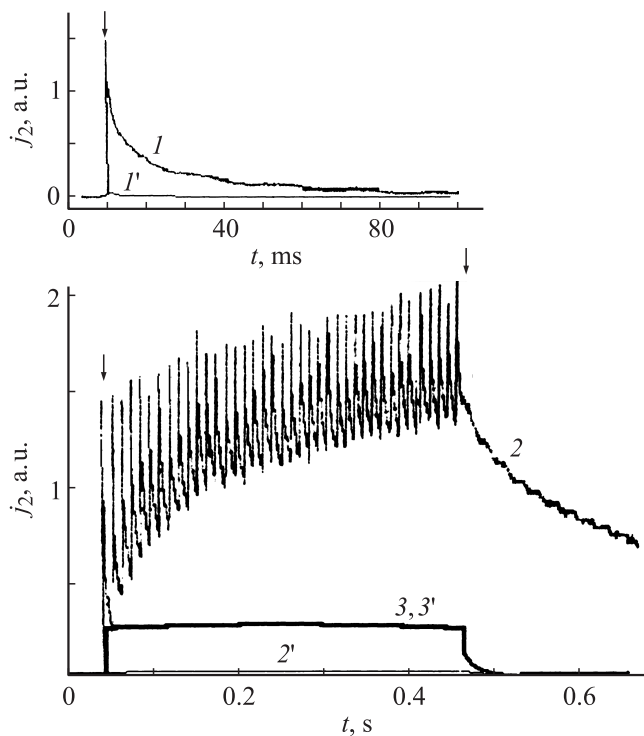


Рис. 3. Кинетика фототока j_2 в образцах с ИТО–РЕРС/МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag (1, 1', 2, 2') и ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag (3, 3') при отрицательной (1–3) и положительной (1'–3') полярности U на электроде ИТО. При измерениях зависимостей 2, 2', 3, 3' частота импульсов азотного лазера была 100 Hz. Моменты включения и выключения света с λ_2 отмечены вертикальными стрелками.

пользовании импульсного лазера наблюдаются только квазистационарные токи фотопроводимости. Результат этих экспериментов есть подтверждение того, что в исследуемых образцах действительно образованы гетероструктуры РЕРС/МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn и МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn/РЕРС.

Для установления причины возрастания $j_{1\max}$ при переходе от образцов с ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag к образцам с ИТО–РЕРС/МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag исследованы особенности фотогенерации ЭДП и транспорта неравновесных носителей тока. На рис. 4 представлены зависимости $\delta j_{1\max}(H)$. Быстрое увеличение $j_{1\max}$ после включения магнитного поля (время изменения фототока соизмеримо со временем изменения магнитной индукции между полюсами электромагнита) и малое изменение $\delta j_{1\max}$ для $H > 1$ кОе свидетельствует о том, что на первой стадии фотогенерации в основном образуются триплетные ЭДП [12–14]. При этом включение и выключение H не влияет на ток электропроводности. Обычно ЭДП образуются в ППК из синглетных возбужденных состояний молекул красителей или родственных им соединений [11,16]. Однако наличие ионов металлов или других высокоспиновых частиц может способствовать

спиновой конверсии. Так как зависимости $\delta j_{1\max}(H)$ мало отличаются для исследуемых ППК, то можно сделать вывод, что наличие гетероперехода в ППК для исследуемых образцов мало влияет на спиновое состояние ЭДП. После образования подвижных носителей заряда в результате диссоциации долгоживущих ЭДП они (носители заряда) могут попасть на энергетические ловушки вблизи центров фотогенерации — молекул Pc^{Bu}Zn. Поэтому в кинетике тока проводимости после включения и выключения света наблюдается замедленная составляющая (рис. 2). Уменьшение доли замедленной составляющей в кинетике фототока при переходе от образцов с ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag к образцам с ИТО–РЕРС/МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag и при

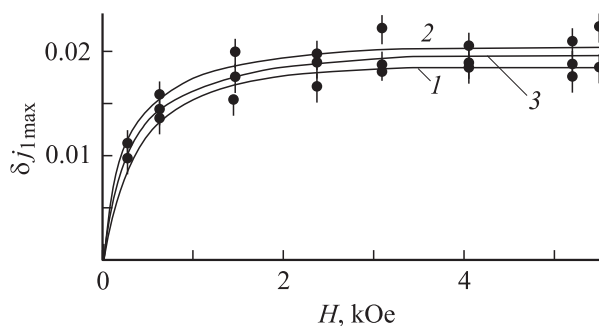


Рис. 4. Зависимости $\delta j_{1\max}(H)$ в образцах с ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag (1), ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn/РЕРС–Ag (2), ИТО–РЕРС/МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag (3).

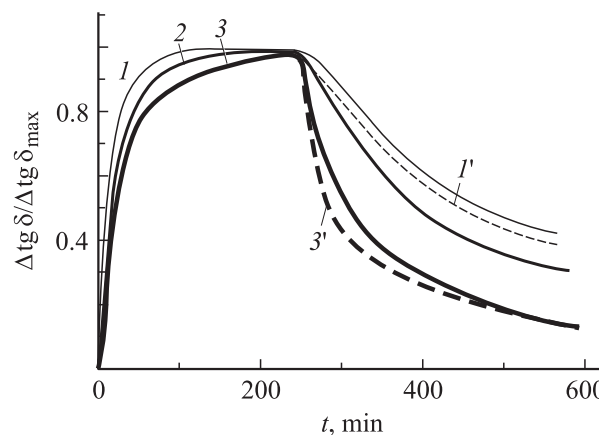


Рис. 5. Графики $\Delta \text{tg } \delta$, нормированные на максимальное значение $\Delta \text{tg } \delta_{\max}$, в зависимости от времени после начала и окончания облучения светом с λ_1 в образцах с ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag (1, 1'), ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn/РЕРС–Ag (2), ИТО–РЕРС/МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag (3, 3'). Момент выключения света отмечен вертикальной стрелкой. Графики 1' и 3' измерены соответственно в образцах с ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag (1') и ИТО–РЕРС/МЕН-PPV + 3 mass.% Pc^{Bu}Zn–Ag (3') после их длительного облучения светом с λ_1 без приложения внешнего электрического напряжения и с закороченными электрическими контактами.

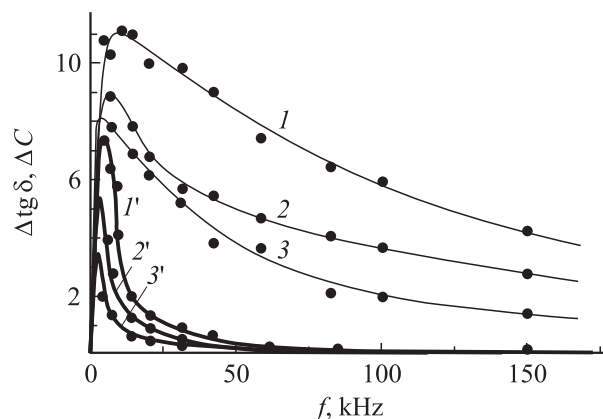


Рис. 6. Графики зависимости $\Delta \text{tg } \delta$ (1–3) и ΔC (1'–3') от частоты f , измеренные в образцах с ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% $\text{Pc}^{\text{Bu}}\text{Zn}-\text{Ag}$ (1, 1'), ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% $\text{Pc}^{\text{Bu}}\text{Zn}/\text{PERC}-\text{Ag}$ (2, 2'), ИТО–PERC/МЕН-PPV + 3 mass.% $\text{Pc}^{\text{Bu}}\text{Zn}-\text{Ag}$ (3, 3') после их длительного облучения светом с λ_1 .

отрицательной полярности U на электроде ИТО можно пояснить отбором дырок с гетероперехода PERC/МЕН-PPV + 3 mass.% $\text{Pc}^{\text{Bu}}\text{Zn}$ в слой PERC. Наличие энергетических ловушек для неравновесных носителей заряда и нивелирование их влияние гетеропереходом в ППК подтверждается результатами фотодиэлектрических исследований.

На рис. 5 представлены графики зависимости изменения $\text{tg } \delta$, C под действием света и после его выключения. Особенностью этих исследований является то, что кинетика изменения $\text{tg } \delta_{\text{PH}}$, C_{PH} не зависит от величины и полярности U , а также — увеличения $\text{tg } \delta$, C при облучении светом без приложенного электрического напряжения (кривые 1, 1' на рис. 5). Последнее означает, что в ППК при облучении светом с λ_1 происходит фотогенерация и накопление электрических зарядов, время жизни которых значительно превосходит время жизни гемаинальных ЭДП.

На рис. 6 представлены зависимости $\Delta \text{tg } \delta$ и ΔC от f , измеренные в образцах после их длительного облучения светом с λ_1 . Видно, что величина $\Delta \text{tg } \delta$ и ΔC уменьшается при переходе от образцов с ИТО–МЕН-PPV + 3 mass.% $\text{Pc}^{\text{Bu}}\text{Zn}-\text{Ag}$ к образцам с ИТО–PERC/МЕН-PPV + 3 mass.% $\text{Pc}^{\text{Bu}}\text{Zn}-\text{Ag}$, и это может быть связано с влиянием гетероперехода на уменьшение заполнения энергетических ловушек.

Заключение

В образцах с ИТО–PERC/МЕН-PPV + 3 mass.% $\text{Pc}^{\text{Bu}}\text{Zn}-\text{Ag}$ высокая фотопроводимость в области поглощения $\text{Pc}^{\text{Bu}}\text{Zn}$ при отрицательной полярности электрического напряжения на электроде ИТО обеспечивается несколькими факторами: триплетным состоянием фотогенерированных ЭДП;

подвижностью дырок и электронов, что способствует диссоциации ЭДП в слое МЕН-PPV + 3 mass.% $\text{Pc}^{\text{Bu}}\text{Zn}$; нивелированием влияния энергетических ловушек для дырок за счет их переходов из слоя МЕН-PPV + 3 mass.% $\text{Pc}^{\text{Bu}}\text{Zn}$ в транспортный слой PERC. Подобные гетероструктуры могут быть использованы в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии.

Список литературы

- [1] Huang C., Wang N., Li Y., Li C., Li J., Liu H., Zhu D. // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39. P. 5319.
- [2] Braun D., Heeger A.J. // *Appl. Phys. Lett.* 1991. Vol. 58. P. 1982.
- [3] Yu G., Zhang C., Heeger A.J. // *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 64. N 12. P. 1540.
- [4] Sariciftci N.S., Braun D., Zhang C., Srdanov V.I., Heeger A.J., Stucky G., Wudl F. // *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 62. P. 585.
- [5] Yenger N.A., Harrison B., Duran R.S., Schanze K.S., Reynolds J.R. // *Macromolecules*. 2003. Vol. 36. N 24. P. 8978.
- [6] Мальцев Е.И., Брусенцева М.А., Румянцова В.Д., Лысенко Д.А., Берендяев В.И., Миронов А.Ф., Новиков С.В., Ваниников А.В. // *Высокомолекулярные соединения*. 2006. Т. 48. № 2. С. 254.
- [7] Marletta A., Goncalves V., D'ebora T. // *Brazilian J. Phys.* 2004. Vol. 34. N 2B. P. 697.
- [8] Kumar A., Bhatnagar P.K., Mathur P.C., Tada K., Onoda M. // *Appl. Surf. Sci.* 2006. Vol. 252. P. 3953.
- [9] Kazukauskas V. // *Semicond. Sci. Technol.* 2004. Vol. 19. P. 1373.
- [10] Давиденко Н.А., Спицына Н.Г., Лобач А.С., Бреусова М.О., Томилова Л.Г., Якущенко И.К. // *Теорет. и эксперим. химия*. 2006. Т. 42. № 5. С. 271.
- [11] Давиденко Н.А., Иценко А.А., Кувшинский Н.Г. *Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей*. Киев: Наук. думка, 2005.
- [12] Бучаченко А.Л. // *Успехи химии*. 2003. Т. 72. № 5. С. 419.
- [13] Бучаченко А.Л., Бердинский В.Л. // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. № 11. С. 1123.
- [14] Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г. // *ФТТ*. 1997. Т. 39. Вып. 6. С. 1020.
- [15] Алешин А.Н., Александрова Е.Л. // *ФТТ*. 2007. Т. 50. Вып. 10. С. 1895.
- [16] Теренин А.Н. *Фотоника молекул красителей и родственных соединений*. Л.: Наука, 1967.