

06;07

## Фотовольтаические свойства интерфейсов органических молекулярных пленок на поверхности кремния

© А.С. Комолов

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока,  
Санкт-Петербургский государственный университет  
Department of Chemistry, University of Copenhagen, Universitetsparken 5,  
DK-2100, Copenhagen, Denmark  
E-mail: akomolov@kiku.dk

Поступило в Редакцию 30 января 2006 г.

Фотовольтаический эффект обнаружен и исследован на тонких вакуумно-осажденных органических пленках perylene-tetracarboxylicacid-diimidide (PTCDA) и oligo-phenylene-vinylene (OPV) на поверхности кремния и в слоистой структуре OPV/PTCDA/Si. Изменение потенциала поверхности при освещении в оптическом диапазоне регистрировалось *in situ* методом электронного зонда. Измерены спектральные распределения и релаксационные характеристики фотопотенциала. Выявлены быстрая и медленная компоненты, соответствующие процессам фотопоглощения и релаксации: в кремниевой подложке — быстрая и в органической пленке — медленная. Быстрая и медленная компоненты имеют разные знаки, что проявляется в смене знака фотопотенциала при переходе от коротковолновой (350–600 nm) к длинноволновой (700–950 nm) области спектра.

PACS: 72.40.+w

**1. Введение.** Фотоэлектронные свойства различных тонких органических пленок на металлических и полупроводниковых подложках являются предметом пристальных исследований, что обусловлено широкими возможностями их применения в качестве структурных элементов фотовольтаических ячеек, светоизлучающих и фотодиодов [1–3]. Фотовольтаические эффекты были исследованы для ряда органических пленок на поверхности полупроводников, и показана их связь со спецификой интерфейсного потенциального барьера, формируемого при взаимодействии органических молекул с поверхностью полупроводника [4–6]. В предлагаемом сообщении обсуждаются результаты иссле-

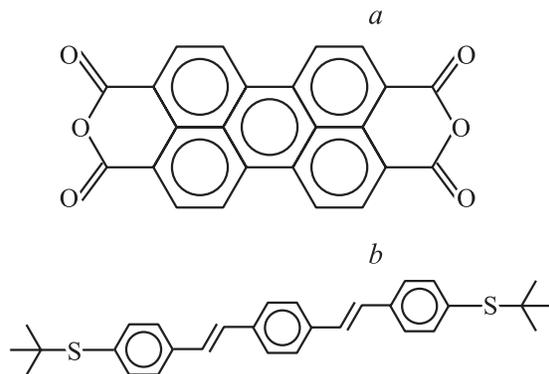


Рис. 1. Химическая структура молекул PTCDA (a) и OPV (b).

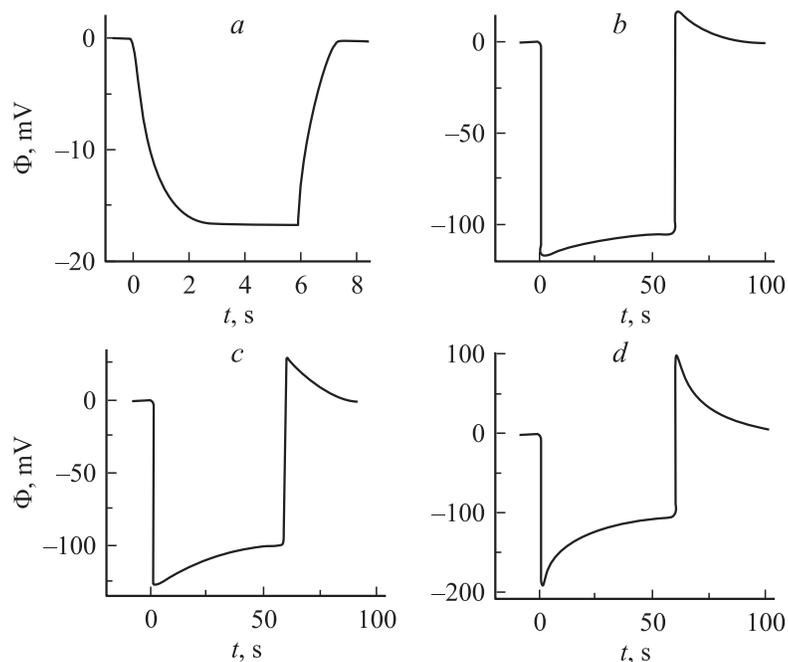
дований фотовольтаических эффектов на интерфейсах органических молекулярных пленок PTCDA и OPV с поверхностью кремния и в слоистой структуре OPV/PTCDA/Si.

**2. Эксперимент.** Поперечный фотовольтаический эффект исследовался на интерфейсах, приготовленных путем термического осаждения в высоком вакууме тонких органических молекулярных пленок perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) и oligo-phenylene-vinylene (OPV) на поверхность кремния. Химическая структура органических молекул PTCDA и OPV показана на рис. 1. Изучались свойства следующих интерфейсов: OPV/Si, PTCDA/Si, OPV/PTCDA/Si. Контроль за осаждением пленок осуществлялся методами низкоэнергетической электронной спектроскопии полного тока (ПТ), Оже-спектроскопии, дифракции медленных электронов и кварцевых весов. Исходная поверхность кремния *n*-Si(100) содержала 15–20% примеси SiO<sub>x</sub>, толщина органических покрытий составляла 6–8 nm, пленки были сплошными, неупорядоченными и характеризовались типичными для них спектрами ПТ [7,8]. Измерение потенциала поверхности проводилось в режиме спектроскопии ПТ *in situ* сразу после осаждения пленки. При этом осуществлялся непосредственный контакт электронного пучка с исследуемой поверхностью и не требовалось предварительного нанесения металлических контактов на органическую пленку. Параллельный пучок электронов направлялся по нормали к исследуемой поверхности, и

регистрировался полный ток, проходящий через образец, как функция энергии падающих электронов, которая варьировалась в пределах от 0 до 20 eV. В спектроскопии ПТ [9] измеряют производную по энергии от полного тока методом синхронного детектирования. Пороговое нарастание проходящего тока при условии совпадения потенциала поверхности с потенциалом катода электронной пушки регистрируется в спектре ПТ как первичный максимум, энергетическое положение которого и определяет значение потенциала поверхности. Изменение последнего вследствие внешних воздействий (например, фотовольтаический эффект) сопровождается смещением первичного максимума по шкале энергий. Такие измерения подобны методикам задерживающего потенциала и фотомодулированного тока [10,11]. Наша аппаратура позволяла регистрировать изменение поверхностного потенциала на уровне 1 mV.

Освещение образца в оптическом спектральном диапазоне 300–900 nm осуществлялось излучением ксеноновой лампы (150 W) с использованием решеточного монохроматора. Интенсивность варьировалась с помощью нейтральных фильтров, что позволяло обеспечить стабильную интенсивность облучения ( $10^{-4}$  W/cm<sup>2</sup>) во всем используемом диапазоне. Спектры оптического поглощения пленок измерялись на образцах толщиной 50 nm, осажденных на стеклянные подложки, с помощью Lambda 9 UV-VIS-NIR спектрометра.

**3. Результаты и обсуждение.** Рассмотрим релаксационные характеристики фотопотенциала при освещении поверхности белым светом при интенсивности освещения  $10^{-3}$  W/cm<sup>2</sup>. Перед осаждением пленок исходная поверхность кремния, содержащая 15–20% SiO<sub>x</sub>, характеризовалась отрицательным фотопотенциалом (–20 mV), т. е. при освещении потенциал поверхности становился отрицательным по отношению к исходному значению. Наиболее вероятным механизмом появления поверхностного фотопотенциала является фотостимулированное изменение изгиба зон в кремнии [12]. Исходное состояние поверхности характеризовалось изгибом зон вниз, фотостимулированное распрямление зон регистрируется как отрицательный фотопотенциал. После осаждения на поверхность кремния как пленок PTCDA, так и OPV наблюдается существенное увеличение величины фотопотенциала: до –120 mV в случае PTCDA и до –130 mV в случае OPV. При этом изменились релаксационные характеристики фотопотенциала, которые показаны на рис. 2. Фотопотенциал исходной поверхности характеризовался относительно быстрой релаксацией: начальное время



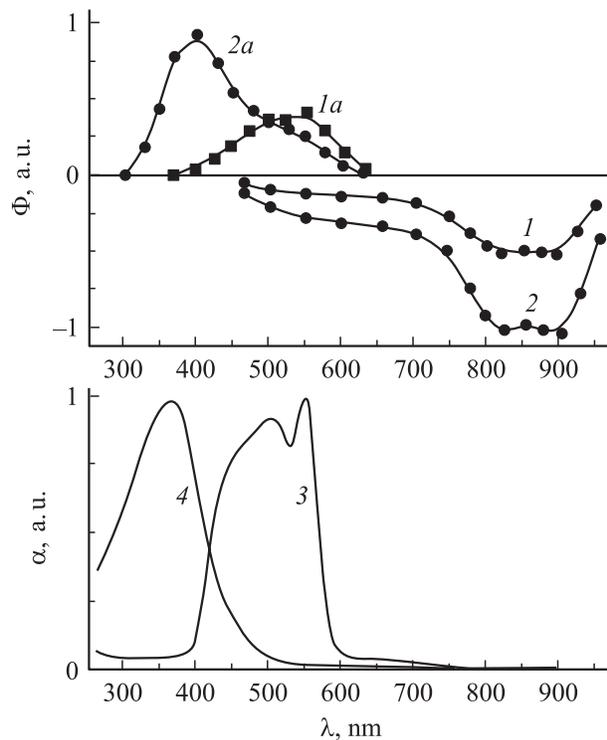
**Рис. 2.** Релаксационные характеристики фотопотенциала ( $\Phi$ ) при включении ( $t = 0$ ) и выключении освещения: на исходной поверхности кремния (*a*), после формирования интерфейсов PTCDA/Si (*b*) и OPV/Si (*c*), на слоистой структуре OPV/PTCDA/Si (*d*). На графиках *b-d* масштаб времени изменен в 10 раз.

релаксации  $T_0 = 1$  s (рис. 2, *a*). Присутствие органических пленок на поверхности увеличивает амплитуду быстрой компоненты без изменения времени релаксации, а также приводит к появлению медленной компоненты фотопотенциала противоположного знака. Значения медленной компоненты составляют 20 mV, а время ее релаксации  $T_0 = 100$  s в случае PTCDA (рис. 2, *b*), в случае OPV соответственно 30 mV,  $T_0 = 30$  s (рис. 2, *c*). Для слоистой структуры OPV/PTCDA/Si величина быстрой компоненты потенциала достигла значения  $-200$  mV, а медленная компонента составила 100 mV при  $T_0 = 10$  s (рис. 2, *d*). Сравнивая релаксационные кривые на рис. 2, *a*, *b* и *d*, можно проследить изменение фотопотенциала при последовательном формировании интерфейсов

PTCDA/Si (рис. 2, *b*) и OPV/PTCDA/Si (рис. 2, *d*). Естественно предположить, что быстрая компонента фотопотенциала связана с величиной изгиба зон и с релаксационными процессами в кремнии, а медленная компонента определяется процессами фотовозбуждения и релаксации в органической пленке.

Для подтверждения различной природы быстрой и медленной компонент фотопотенциала были измерены их спектральные распределения и проведено сравнение со спектрами оптического поглощения в органических пленках. Результаты измерения спектральных распределений приведены на рис. 3. Кривые 1 и 2 соответствуют спектральным распределениям быстрых компонент в структурах PTCDA/Si (1) и OPV/PTCDA/Si (2). Наибольшего отрицательного значения быстрая компонента достигает в диапазоне длин волн 800–900 nm, что соответствует поглощению в кремниевой подложке при энергии квантов порядка 1.5 eV, отвечающих возбуждению прямых переходов, в то время как пленки практически прозрачны в этом диапазоне длин волн. Аналогичные быстрые компоненты фотопотенциала, обусловленные поглощением света в кремнии, наблюдались в сэндвичных структурах, содержащих органические пленки [5,6]. Кривая 1а представляет спектральное распределение медленной компоненты положительного знака в структуре PTCDA/Si, а кривая 2а — распределение медленной компоненты в структуре OPV/PTCDA/Si. Видно, что медленные компоненты фотопотенциала возбуждаются в областях интенсивного поглощения органических пленок, если провести их сравнение со спектрами оптического поглощения пленок PTCDA (рис. 3, кривая 3) и OPV (рис. 3, кривая 4).

Можно сделать вывод, что взаимодействие органических молекул PTCDA и OPV с поверхностью кремния приводит к образованию положительного поверхностного заряда и к увеличению изгиба зон вниз. Фотовозбуждение носителей в приповерхностной области кремния уменьшает изгиб зон, что фиксируется как быстрая компонента интерфейсного фотопотенциала. Фотовозбуждение носителей в органической пленке сопровождается их разделением в поле интерфейсного потенциального барьера и приводит к формированию медленной компоненты. В случае бинарной пленочной структуры следует отметить два дополнительных момента. Во-первых, формирование межпленочного интерфейса OPV/PTCDA изменяет распределение зарядов на внутреннем интерфейсе PTCDA/Si, что проявляется в увеличении амплитуды быстрой компоненты фотопотенциала. Причем это межинтерфейсное



**Рис. 3.** Спектральные распределения фотопотенциала для интерфейсов PTCDA/Si (кривые 1 и 1a) и OPV/PTCDA/Si (кривые 2 и 2a). Быстрые компоненты представлены кривыми 1 и 2, медленные — кривыми 1a и 2a. Спектральные распределения коэффициента оптического поглощения ( $\alpha$ ) в пленках PTCDA и OPV — кривые 3 и 4 соответственно.

влияние достаточно дальнедействующее, поскольку толщина промежуточной пленки PTCDA составляет 6–8 nm. Во-вторых, влияние интерфейса OPV/PTCDA приводит к увеличению до 100 mV медленной компоненты фотопотенциала и к уменьшению времени ее релаксации до  $T_0 = 10$  s. Уменьшение времени релаксации на интерфейсе OPV/PTCDA можно связать с увеличением концентрации дефектов в приинтерфейсной области, которые являются дополнительными рекомбинационными центрами для фотовозбужденных носителей в органических пленках.

**4. Заключение.** Полученные результаты свидетельствуют, что интерфейсы органических пленок PTCDA и OPV с поверхностью кремния обладают выраженным фотовольтаическим эффектом. Обнаружены и исследованы быстрая и медленная компоненты фотопотенциала. Быстрая компонента связана с процессами фотопоглощения и релаксации в кремниевой подложке и имеет отрицательный знак. Медленная компонента обусловлена процессами поглощения и релаксации в органических пленках и ее знак положительный. Исследованные интерфейсы PTCDA/Si и OPV/Si характеризуются различными знаками фотопотенциала при освещении в разных областях оптического диапазона: в области длин волн 350–600 nm фотопотенциал положительный, а в области 700–950 nm — отрицательный. В бинарной пленочной структуре OPV/PTCDA/Si обнаружен эффект изменения зарядового состояния одного интерфейса при формировании второго.

Работа поддержана Люндбекфондом и Российским фондом фундаментальных исследований (05-03-33237).

## Список литературы

- [1] *Fahlman M., Salaneck W.R.* // Surf. Sci. 2002. V. 500. P. 904.
- [2] *Hohnholz D., Steinbrecker S., Hanack M.* // J. Molec. Spectr. 2000. V. 521. P. 231.
- [3] *Mc-Caldin J.O.* // Prog. in Solid St. Chem. 1998. V. 26. P. 241.
- [4] *Dahlberg S.C.* // Appl. Surf. Sci. 1983. V. 14. P. 47.
- [5] *Schaumburg K., Larsen N.B., Komolov S. et al.* // Thin Solid Films. 1997. V. 299. P. 161.
- [6] *Komolov A., Schaumburg K., Monakhov V.* // Synth. Met. 1999. V. 105. P. 29.
- [7] *Komolov A., Gerasimova N.B., Sidorenko A.G., Aliaev Yu.G.* // Phys. Low-Dim. Struct. 2001. V. 7/8. P. 93.
- [8] *Komolov A., Møller P.J., Lazneva E.F.* // J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 2003. V. 131–132. P. 67.
- [9] *Komolov A.* // Total Current Spectroscopy of Surfaces. Philadelphia: Gordon and Breach, 1992.
- [10] *Haas G.A., Skin A., Thomas K.E.* // Appl. Surf. Sci. 1977. V. 1. P. 59.
- [11] *Dahlberg S.C.* // Surf. Sci. 1979. V. 83. P. 343.
- [12] *Kronik L., Shapira Y.* // Surf. Sci. Rep. 1999. V. 37. P. 1.