

06

## **Фотоэлектрические свойства пленочных гетероструктур на основе поли-N-эпоксипропилкарбазола и мероцианинового красителя**

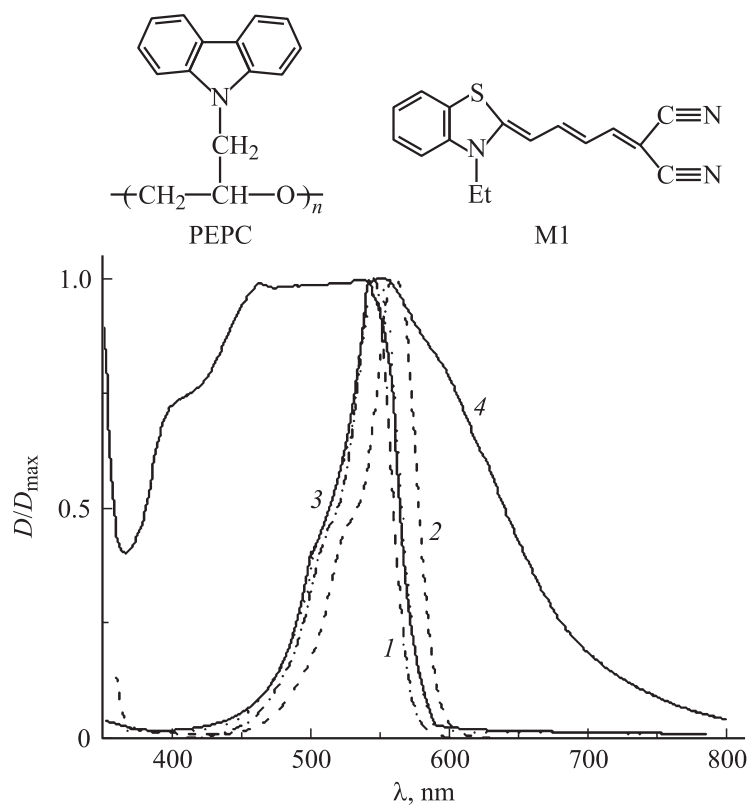
© Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, О.А. Коротченков,  
Е.В. Мокринская, А.А. Подолян, С.Л. Студзинский,  
Л.С. Тонкопиева

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина  
Институт органической химии НАН Украины, Украина, Киев  
E-mail: ndav@univ.kiev.ua

Поступило в Редакцию 5 апреля 2012 г.

Созданы гетероструктуры на основе мероцианинового красителя, напыленного на поли-N-эпоксипропилкарбазол. Исследованы их фотопроводящие, фотодиэлектрические и фотовольтаические свойства. Пленочные гетероструктуры имеют свойства фотодиода и фотоэлектрического преобразователя. Сделан вывод, что  $p-n$ -переход в гетероструктурах обеспечивается дырочным характером проводимости полимера и биполярной проводимостью напыленной пленки красителя.

В настоящее время при создании новых фотовольтаических преобразователей солнечной энергии используются гибридные гетероструктуры на основе неорганических и органических материалов [1–11]. Центрами поглощения света и фотогенерации носителей электрического заряда могут быть органические красители, которые обладают высоким коэффициентом экстинкции в широком спектральном диапазоне и в возбужденном состоянии способны как к принятию, так и к отдаче электрона, взаимодействуя с соседними донорами или акцепторами [12,13]. К таким красителям относятся мероцианины, молекулы которых состоят из донорных и акцепторных концевых групп, связанных сопряженной цепочкой атомов углерода. Поэтому именно эти красители могут быть использованы при создании гетероструктур для фотоэлектрических преобразователей. Однако в литературе мало освещены фотоэлектрические свойства таких гетероструктур. Целью данной работы



**Рис. 1.** Спектры поглощения красителя M1 в этаноле (1), пленок PEPC + + 1 mass.% M1 (2), PVE + 1 mass.% M1 (3) и гетероструктур PEPC/M1 (4).

является исследование фотовольтаических характеристик пленочных гетероструктур из полимерного фотополупроводникового материала и слоя мероцианинового красителя.

Для приготовления образцов использовали полимер поли-N-эпокси-пропилкарбазол (PEPC) и мероцианиновый краситель M1, структурные формулы молекул которых приведены на рис. 1. Образцы готовили в виде сэндвич-структур: стеклянная подложка/ITO/PEPC/M1/A1, где ITO — электропроводящий слой  $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$ . Гетероструктуры PEPC/M1 гото-

вили методом последовательного нанесения слоев РЕРС и М1. Слои РЕРС наносили из раствора в толуоле на стеклянные подложки со слоем ИТО, а далее высушивали при температуре  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 24 h. Слои М1 напыляли на поверхность пленок РЕРС в вакуумной камере. Далее на поверхность структур РЕРС/М1 напыляли Al. Толщину ( $L$ ) слоев измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4, и она составляла не более  $2\ \mu\text{m}$ .

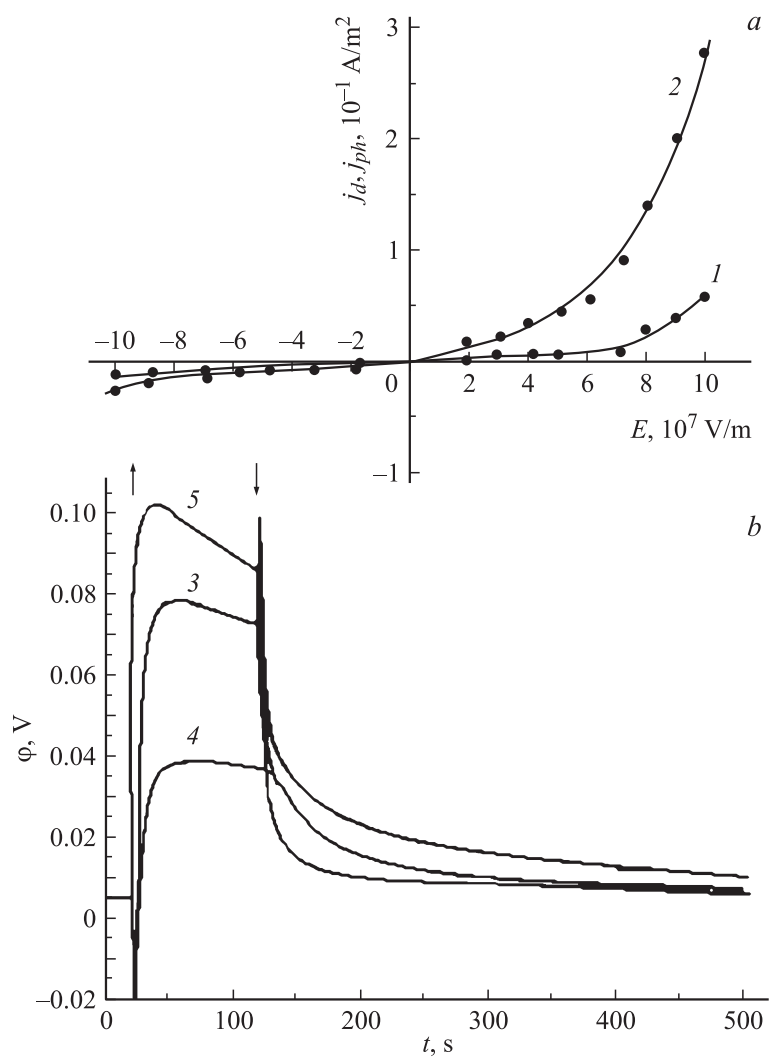
В приготовленных образцах измеряли: зависимость оптической плотности ( $D$ ) гетероструктур от длины волны света ( $\lambda$ ), плотность темнового тока ( $j_d$ ) и фототока ( $j_{ph}$ ) в зависимости от величины и полярности электрического напряжения ( $U$ ) (соответственно от величины напряженности  $E = U/L$  электрического поля и направления силовых линий этого поля в образцах), приложенного к электрическим контактам, напряжение фотоэдс ( $\varphi$ ). Величину  $\varphi$  регистрировали с использованием электрометрического усилителя. В качестве источников света для измерений  $j_{ph}$  и  $\varphi$  использовали синий, зеленый и красный светодиоды, максимумы излучения которых находятся вблизи 420, 530, 650 nm соответственно. Освещение образцов производили со стороны ИТО. Изменение  $j_{ph}$  и  $\varphi$  в зависимости от времени ( $t$ ) облучения и после выключения света регистрировали с помощью запоминающего осциллографа и цифрового вольтметра. В этих же образцах измеряли величину тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) и электрической емкости ( $C$ ) для частоты  $f = 50\text{--}10^4$  Hz синусоидального переменного электрического напряжения с действующим значением 30 V без облучения и при облучении светом. Из этих измерений рассчитывали величину  $\Delta \text{tg } \delta = (\text{tg } \delta_{ph} - \text{tg } \delta_0) / \text{tg } \delta_0$  и  $\Delta C = (C_{ph} - C_0) / C_0$ , 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 света. Все измерения проводили при комнатной температуре, которая соответствует условиям практического применения фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии. Квантово-химические расчеты молекул N-метилкарбазола, как модельного мономера РЕРС, и М1 выполнены неэмпирическим методом DFT/B3LYP в базисе 6-31G( $d, p$ ) с использованием программного пакета PC Gamess/Firefly.

В видимой области РЕРС не обладают собственным поглощением света. Спектр поглощения гетероструктур РЕРС/М1 определяется поглощением слоя М1, нанесенного на слой РЕРС (рис. 1). Полоса

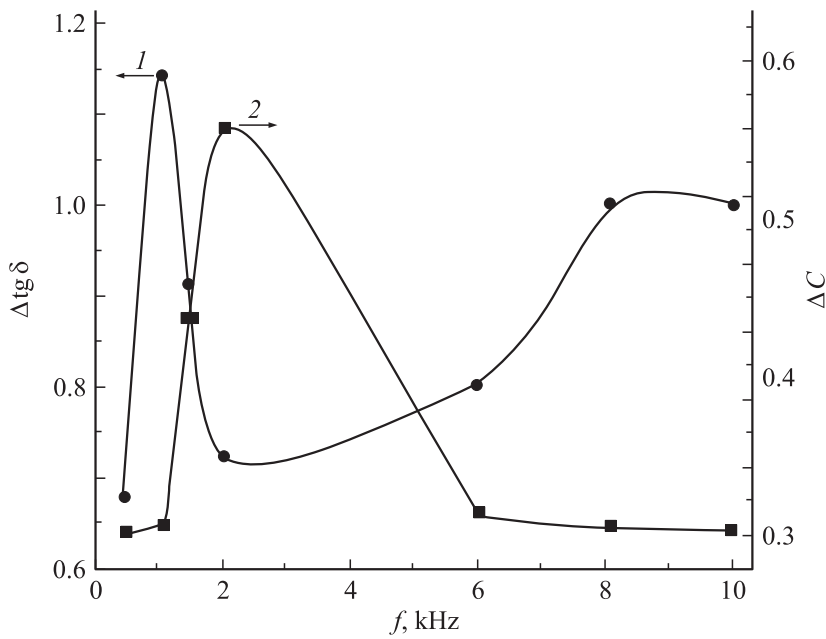
поглощения мероцианина М1 в твердой пленке значительно уширена по сравнению с таковой в растворе этого красителя в этаноле и полимерных матрицах фотопроводящего РЕРС и нефотопроводящего поливинилэтилена (PVE) (рис. 1). Форма его полосы в пленке и растворе также резко отличается. В твердой пленке она сильно отклоняется от характерного для органических красителей универсального контура полосы, имеющего место в этаноле, РЕРС и PVE (рис. 1). Причина столь существенного различия в ширине и форме полос поглощения мероцианина М1 в твердом состоянии и растворах заключается в возникновении сильного взаимодействия между молекулами красителя в первом по сравнению с последним вследствие значительного сближения молекул М1. Возникающее межмолекулярное взаимодействие в твердой пленке за счет фиксированного хаотичного распределения молекул красителя, прежде всего, неоднородно уширяет и деформирует контур полосы.

На рис. 2 представлены графики зависимости  $j_d$  (кривая 1) и  $j_{ph}$  (кривая 2) от величины и направления силовых линий  $E$ . По результатам этих измерений можно сделать вывод, что образцы с исследуемыми гетероструктурами обладают свойствами фотодиода и могут быть использованы в качестве фотоэлектрических преобразователей. Последнее подтверждается результатами исследования фотовольтаических характеристик исследуемых образцов. На рис. 2 представлены графики зависимости  $\varphi$  от  $t$  при их облучении светом с различной  $\lambda$ . Установлено, что при облучении светом возникает фотоэдс с положительным знаком на электроде ИТО. Также обнаружено, что после начала облучения величины  $\text{tg } \delta$  и  $C$  возрастают симбатно с изменением  $\varphi$ , а после выключения света диэлектрические характеристики восстанавливаются. Однако величины  $\Delta \text{tg } \delta$  и  $\Delta C$  существенно зависят от  $f$  (рис. 3).

Можно предположить, что при облучении видимым светом пленочных гетероструктур РЕРС/М1 в слое М1 происходит фотогенерация неравновесных носителей заряда, которые диссоциируют на свободные носители тока фотопроводимости. Ток фотопроводимости может быть создан внешним источником электрического напряжения, или разностью работы выхода электродов ИТО и Al. Несимметричная вольт-амперная характеристика и положительный знак потенциала фотовольтаического отклика на электроде ИТО (рис. 2) свидетельствуют о наличии  $p-n$ -перехода в исследуемых структурах. Таким



**Рис. 2.** *a* — графики зависимости  $j_d(E)$  (1) и  $j_{ph}(E)$  (2) в образце ИТО/PERC/M1/A1 при положительной и отрицательной полярности  $U$  на электроде Al ( $\lambda \sim 650 \text{ nm}$ ); *b* — кинетика фотовольтаического отклика при облучении светом с  $\lambda \sim 659 \text{ nm}$  (3),  $530 \text{ nm}$  (4) и  $420 \text{ nm}$  (5). Моменты включения и выключения света указаны вертикальными стрелками.



**Рис. 3.** Графики зависимости  $\Delta \text{tg} \delta$  (1) и  $\Delta C$  (2) от  $f$  в образце ИТО/РЕРС/М1/А1 при использовании красного светодиода ( $\lambda \sim 650 \text{ nm}$ ).

$p$ – $n$ -переходом является граница раздела слоев РЕРС и М1, так как РЕРС характеризуется только  $p$ -типом проводимости, а слой красителя М1 может обладать как  $p$ -, так и  $n$ -типом проводимости. При этом возникновение фотодиодной вольт-амперной характеристики и фотоэдс (рис. 2) может быть пояснено переходом неравновесных дырок из слоя М1 в слой РЕРС с последующим их транспортом к собирающему контакту ИТО и транспортом неравновесных электронов в слое М1 к собирающему контакту А1. Такой механизм реализуется в том случае, если электрон с верхней занятой орбитали (ВЗМО) карбазольных фрагментов слоя РЕРС имеет возможность перейти на вакантную ВЗМО возбужденной молекулы красителя в слое М1. Согласно результатам квантово-химических расчетов, энергия ВЗМО модельного аналога мономерного звена (N-метилкарбазола) карбазолилсодержаще-

го полимера составляет  $-5.328$  eV, а M1 —  $-5.160$  eV. Уширение полосы поглощения при переходе от жидких (кривая 1 на рис. 1) и твердых (кривые 2, 3 на рис. 1) растворов красителя M1 к напыленным пленкам (кривая 4 на рис. 1) свидетельствует о возникновении молекул красителя в напыленных пленках. В результате ассоциации снимается вырождение электронных уровней, что приводит к сближению энергии ВЗМО карбазольных фрагментов РЕРС и красителя. Следовательно, неравновесный положительно заряженный носитель заряда (дырка), который создает ток фотопроводимости в РЕРС, может быть образован после возбуждения светом молекул M1 в напыленной пленке.

Медленная кинетика нарастания и релаксации  $\varphi$  после включения и выключения света (рис. 2) (постоянная времени релаксации  $\varphi$  составляет  $\sim 10$  s, что более чем на порядок превосходит постоянную времени релаксации  $j_{ph}$  при измерениях тока фотопроводимости в сильных электрических полях) может быть объяснена малой подвижностью неравновесных дырок в слое РЕРС, которая при низких величинах  $E$  составляет  $< 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/(s · V) [14]. При разделении неравновесных носителей заряда, появившихся в результате внутреннего фотоэффекта в слое M1, неравновесные дырки двигаются в слое РЕРС с малой скоростью. Поэтому в зависимостях  $\Delta \text{tg } \delta$  и  $\delta C$  от частоты  $f$  переменного электрического напряжения наблюдается максимум (рис. 3). С увеличением  $f$  носители заряда (дырки) слое РЕРС вначале ускоряют свое движение к одному собирающему контакту и с такой же скоростью возвращаются к противоположному собирающему электрическому контакту. Но при больших значениях  $f$  скорость движения неравновесных носителей заряда не позволяет отслеживать изменение направления силовых линий электрического поля.

Полученные пленочные гетероструктуры, несмотря на то что не проявляют достаточно высокие значения фотоэдс по сравнению с известными материалами для фотоэлектрических преобразователей (эффективность кремниевого преобразователя более чем на два порядка превосходит эффективность исследуемого), могут быть прототипом для новых материалов с красителями в качестве фотогенерационных и транспортных слоев.

Работа выполнена при поддержке Государственного агентства по вопросам науки, инноваций и информатизации Украины, проект госзаказа ДЗ 476–2011.

**Список литературы**

- [1] Huang C., Wang N., Li Y., Li C., Li J., Liu H., Zhu D. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 5319–5325.
- [2] Zhang Yu.C., Heeger A.J. // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64. P. 1540–1542.
- [3] Sariciftci S., Barun D., Zhang C., Srdanov V.I., Heeger A.J., Stucky G., Wudl F. // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 62. P. 585–587.
- [4] Shi Q., Hou Y., Li Y., Feng Z., Liu X. // *Phys. Lett. A*. 2008. V. 372. P. 5853–5856.
- [5] Davidenko N.A., Spitsina N.G., Lobach A.S., Breusova M.O., Tomilova L.G., Yakushchenko I.K. // *Theoretical and experimental chemistry*. 2006. V. 42. P. 271–275.
- [6] Podolian A., Kozachenko V., Nadtochiy A., Borovoy N., Korotchenkov O. // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. P. 093 706 (7).
- [7] Liu J., Wang S., Bian Z., Shan M., Huang C. // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 173 107.
- [8] Lin Y.-Y., Chen C.-W., Chu T.-H., Su W.-F., Lin C.-C., Ku C.H., Wu J.-J., Chen C.-H. // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. P. 4571–4576.
- [9] Alet P.-J., Palacin S., Roca P., Cabarrocas I., Kalache B., Firon M., Bettignies R. // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2007. V. 36. P. 231–234.
- [10] Kalita G., Adhikari S., Aryal H.R., Afre R., Soga T., Sharon M., Koichi W. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. P. 115 104 (5).
- [11] Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Skryshevsky V.A., Studzinsky S.L., Mokrinskaya E.V. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2011.V. 536. P. 93/[325]–98[330].
- [12] Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. Киев: Наук. думка, 2005.
- [13] Davidenko N.A., Dehtyarenko S.V., Kozinets A.V., Lobach A.S., Mokrinskaya E.V., Skryshevsky V.A., Spitsyna N.G., Studzinsky S.L., Tretyak O.V., Tonkopiyeva L.S. // *Technical Physics*. 2011. V. 56. N 2. P. 259–263.
- [14] Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106 (15). P. 6507–6510.