

07

## **Особенности фотовольтаических свойств пленок на основе фотопроводящего полимера и органического красителя в образцах со свободной поверхностью и между электрическими контактами**

© Г.В. Булавко<sup>1</sup>, Н.А. Давиденко<sup>1</sup>, А.А. Ищенко<sup>2</sup>,  
С.Л. Студзинский<sup>1</sup>, А.Г. Шкавро<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина

<sup>2</sup> Институт органической химии НАН Украины, Киев, Украина  
E-mail: ndav@univ.kiev.ua

Поступило в Редакцию 1 сентября 2014 г.

Обнаружено, что в пленочных композитах на основе карбазолилсодержащего соолигомера с добавками катионного полиметинового красителя изменяются величина и знак фотовольтаического отклика при переходе от образцов со свободной поверхностью к сэндвич-структурам. Сделан вывод, что у первых фотовольтаический эффект определяется диффузией более подвижных положительных носителей, а у последних — существенным дрейфом носителей в электрическом поле, создаваемом разностью работ выхода собирающих контактов. Показано, что в нефотопроводящем полимере поливинилэтилалле фотовольтаический эффект также имеет место. Однако его знак и величина не изменяются при переходе от образцов со свободной поверхностью к сэндвич-структурам.

В настоящее время представляется перспективным создание фотовольтаических преобразователей солнечной энергии на основе пленочных однослойных, многослойных и гибридных структур, содержащих органические материалы [1,2]. В реальных устройствах эти структуры находятся между двумя электрическими контактами, на которых появляется электрический заряд в результате поглощения света в объеме пленочных структур, фотогенерации носителей заряда и их транспорта к указанным собирающим контактам. Электрические контакты выполняют как минимум три функции: создают внутри пленочных композитов

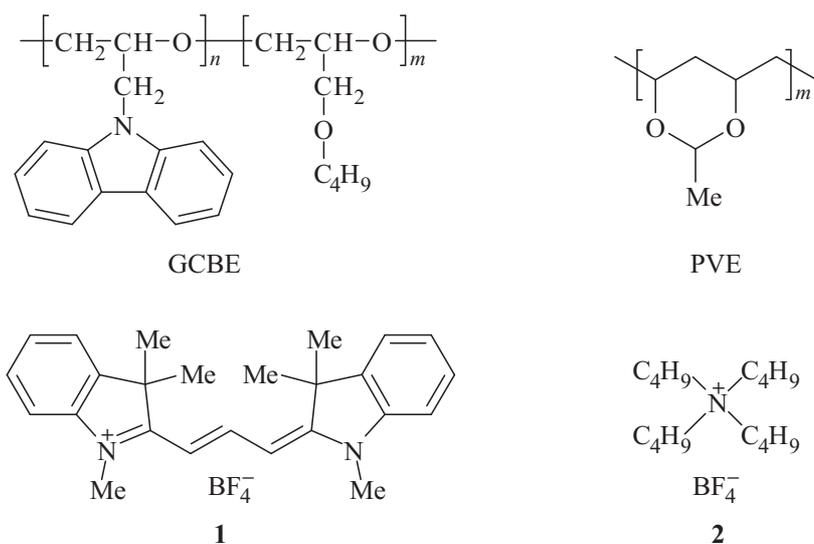
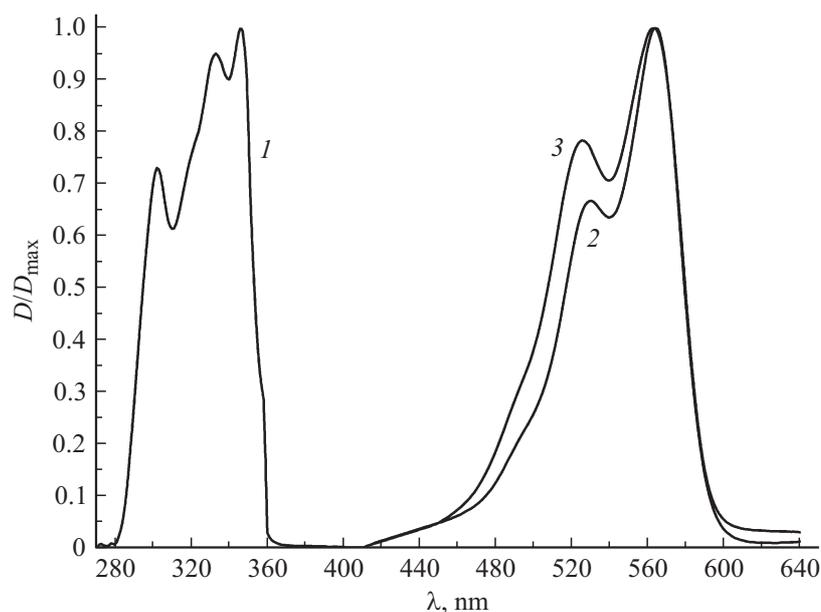


Рис. 1. Структурные формулы молекул.

электрическое поле из-за разности работы выхода материала контактов, что приводит к увеличению эффективности транспорта неравновесных носителей заряда; создают условие собирания носителей заряда с поверхностей пленочных структур и их передачу во внешнюю электрическую цепь; защищают пленочные структуры от агрессивного воздействия внешней атмосферы с целью обеспечения стабильности параметров фотоэлектрических преобразователей. Исходя из этого, можно предположить, что фотовольтаические свойства свободных пленок должны существенно изменяться при помещении их между электрическими контактами, т.е. при изготовлении сэндвич-структур. Однако, несмотря на важность этой проблемы для создания органических солнечных батарей, она практически не изучалась до настоящего времени. Целью данной работы явилось сравнительное исследование фотовольтаических свойств однослойных пленочных органических фотополупроводниковых композиций (ФК) на основе фотопроводящего полимера и ионного красителя с нанесенными контактами и без них.



**Рис. 2.** Графики нормированных спектров электронного поглощения пленок ГКБЭ (1), ГКБЭ + 1 mass % **1** (2) и ГКБЭ + 10 mass % красителя **1** (3).

В качестве фотопроводящего полимера использован соолигомер глицидилкарбазола с бутилглицидиловым эфиром (ГКБЭ, английский эквивалент GCBE — Glycidyl Carbazole Butyl-Glycidil Ether cooligomer) (рис. 1). Он характеризуется дырочным типом проводимости, обладает хорошими пленкообразующими и оптическими свойствами [3,4]. Для сравнения также использован нефотопроводящий полимер поливинилэтилен (ПВЭ, английский эквивалент PVE — Polyvinylethylal) (рис. 1). В качестве красителя использован катионный симметричный полиметиновый краситель **1** (рис. 1). Его окраска обусловлена интенсивным длинноволновым  $\pi-\pi^*$ -электронным переходом в области 550 nm (рис. 2). Это позволяет селективно возбуждать краситель **1**, не затрагивая полосу поглощения ГКБЭ, которая смещена в УФ-область примерно на 200 nm по отношению к таковой у полиметина. Мы придали также важное значение выбору неокрашенного противоиона, хотя он напрямую не

участвует в поглощении света. Однако при высоких концентрациях ионных красителей они могут легко образовывать контактные ионные пары, в которых при возбуждении в полосу поглощения хромофора может происходить фотоиндуцированный перенос электрона с аниона на катион [5], что будет конкурировать с аналогичным переносом в системе фотопроводящий полимер–краситель. Во избежание этого побочного процесса в качестве противоиона у красителя **1** использован тетрафторборат-анион, обладающий высоким окислительным потенциалом, вследствие чего он не способен участвовать в фотопереносе электрона.

Поскольку краситель **1** является органической солью, то, как и любое другое солеобразное соединение, состоит из положительно заряженного катиона и отрицательно заряженного аниона. В электрическом поле электродов они могут дать отклик. Чтобы исключить этот эффект или учесть в случае его реализации при возникновении внутреннего фотоэффекта в ФК с красителем **1**, для сравнения исследовали также органическую соль **2** (рис. 1), которая в отличие от красителя **1** и соолигомера ГКБЭ не имеет в своем составе хромофора, способного к поглощению света в области длинноволновой полосы электронного поглощения соединения **1** или ГКБЭ.

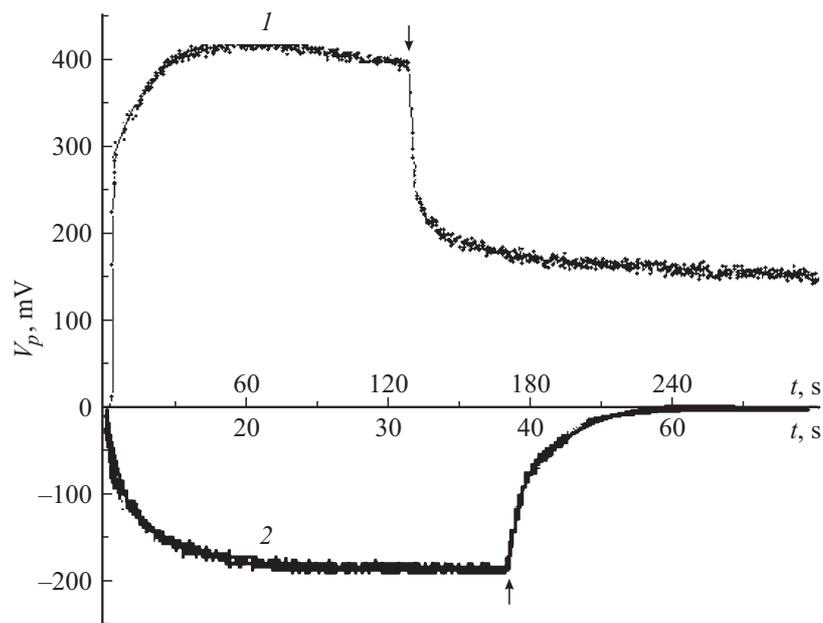
Образцы готовили в виде структур со свободной поверхностью пленок ФК: стеклянная подложка–ITO–пленка ФК и сэндвич-структур: стеклянная подложка–ITO–пленка ФК–Al, где ITO — прозрачный электропроводящий слой  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$ . Пленки ФК получали методом полива растворов ГКБЭ или ПВЭ с добавками красителя **1** или неокрашенной соли **2** в дихлорметане на стеклянные подложки со слоем ITO. Затем их высушивали в термошкафу при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 24 h. Концентрацию красителя **1** и соли **2** изменяли от 1 до 20 mass% по отношению к массе ГКБЭ. Толщину слоев измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. Она составляла  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ . Для приготовления образцов сэндвич-структуры на поверхность пленок ФК наносили пленку Al методом термического напыления в вакуумной камере установки ВУП-4М при давлении остаточных газов в установке  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa. Толщина пленки Al  $\sim 500 \text{ \AA}$ .

В приготовленных образцах измеряли: спектры оптической плотности ( $D$ ) пленки ФК; величину электрического потенциала ( $V_p$ ) свободной поверхности пленки ФК или электрода Al относительно электрода ITO до облучения светом со стороны прозрачного электропроводящего

слоя ПТО, его изменение во время ( $t$ ) облучения и после выключения света. Для определения фотовольтаических характеристик в образцах со свободной поверхностью пленки ФК применили методику измерения потенциала поверхности с помощью динамического зонда (методом Кельвина [6]). Выбор этой методики для исследований обоснован тем, что в данном случае нет влияния контактной разности потенциала, которая возникает в образцах сэндвич-структуры с электродами из разных материалов, на фотопроцессы в пленках ФК. В качестве зонда использована пластина Al диаметром 4 mm. Частота колебаний зонда — 4 kHz. Кинетику изменения  $V_p$  в образцах со свободной поверхностью пленок ФК и в образцах сэндвич-структуры регистрировали с помощью запоминающего осциллографа Tektronix TDS1001B. Для облучения образцов использовали светодиод с максимумом излучения на длине волны света 532 nm, которая близка к длине волны максимума поглощения красителя. Интенсивность света  $\sim 40 \text{ W/m}^2$ , падающего на образец в активную область зонда со стороны стеклянной подложки, обеспечивалась излучением светодиода с силой света 30 kd. Все измерения проведены при комнатной температуре 20° C.

В образцах со свободной поверхностью пленок ФК, содержащих краситель **1**, наблюдается фотовольтаический эффект при возбуждении в полосу поглощения красителя. В тех же условиях в пленке без красителя **1** он отсутствует. При изменении концентрации красителя от 10 до 20 mass% максимальное значение  $V_p(V_{p\text{max}})$ , которое определяли в процессе облучения образцов светом, практически одинаково и составляет  $+(410 \pm 30) \text{ mV}$  (рис. 3). В зависимостях  $V_p(t)$  после включения света наблюдаются две составляющие: вначале  $V_p$  достаточно быстро нарастает и постоянная времени процесса составляет  $\sim (40 \pm 10) \text{ s}$ , но далее скорость этого процесса уменьшается (рис. 3). После выключения света вначале величина  $V_p$  быстро уменьшается, а затем медленно релаксирует. Релаксация  $V_p$  после выключения света происходит десятки минут (рис. 3) и не описывается простой экспоненциальной функцией. Кинетики  $V_p(t)$  во всех исследуемых образцах со свободной поверхностью пленок ФК практически совпадают.

В образцах сэндвич-структуры на основе той же окрашенной полимерной композиции также обнаружен фотовольтаический эффект, но его особенности отличаются от таковых в образцах со свободной поверхностью пленок ФК. В образцах сэндвич-структуры  $V_p$ , в противоположность аналогичным образцам со свободной поверхностью,



**Рис. 3.** Графики зависимости  $V_p(t)$  в образцах ИТО — ГКБЭ + 10 mass% красителя **1** (1) и ИТО — ГКБЭ + 10 mass% **1** — Al (2). Момент выключения света отмечен вертикальной стрелкой.

имеет отрицательный знак, а величина  $V_{p\max}$  достигает меньшего значения —  $240 \pm 20$  mV. В зависимостях  $V_p(t)$  после включения света наблюдается быстрый рост  $V_p$  с постоянной времени  $\sim (10 \pm 2)$  s, и эта величина также меньше, чем в соответствующих образцах со свободной поверхностью пленок ФК (рис. 3). После выключения света величина  $V_p$  быстро релаксирует. Это означает, что в образцах сэндвич-структуры процесс выхода неравновесных носителей заряда на собирающие контакты происходит быстрее, чем в образцах со свободной поверхностью пленок ФК.

В образцах на основе нефотопроводящего полимера ПВЭ и красителя **1** как со свободной поверхностью, так и в сэндвич-структурах фотовольтаический эффект также имеет место. Однако в обеих структурах, в отличие от аналогичных структур на основе фотопроводящего

соолигомера ГКБЭ, он сохраняет знак (минус) и значение  $V_{p,max}$  не изменяется. Величина  $V_{p,max}$  в ПВЭ ( $-100\text{ mV}$ ) примерно в 2 раза меньше, чем в ГКБЭ.

В образцах с органической солью **2** как в ГКБЭ, так и в ПВЭ со свободной поверхностью и сэндвич-структурах ни при каких ее концентрациях при облучении светом с той же самой длиной волны, что и в случае красителя **1**, фотовольтаический эффект не обнаружен. Следовательно, он инициируется не зарядовым полем ионов соли, а поглощенными квантами света.

Для выяснения причин появления фотовольтаического эффекта и его особенностей в исследуемых ФК с красителем **1** воспользуемся разработанными ранее [3,7] модельными представлениями о фотогенерации, транспорте и рекомбинации носителей заряда в неупорядоченных органических материалах. Поглощение кванта света происходит в центре фотогенерации (в нашем случае в хромофоре молекулы **1**), что переводит его из основного состояния в возбужденное. Возбужденное состояние центра фотогенерации характеризуется незаполненными граничными орбиталями, а именно — наличием по одному электрону на верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и нижней вакантной молекулярной орбитали. Если карбазолильные фрагменты имеют потенциал ионизации  $I_{gd}$  (ему пропорциональна энергия ВЗМО [8]), а центры фотогенерации — аналогичный потенциал  $I_{gc}$ , то при условии  $|I_{gc}| > |I_{gd}|$  может произойти фотоиндуцированный перенос электрона от первых к последним. Это приводит к образованию электронно-дырочной пары (ЭДП). Диссоциация ЭДП вызывает появление свободных носителей заряда, которые могут двигаться в результате диффузии или под воздействием внешнего электрического поля.

В образцах со свободной поверхностью пленок ФК, содержащих краситель **1**, не должно реализоваться внутреннее электрическое поле, силовые линии которого направлены перпендикулярно к поверхности пленки. Поэтому появление положительных электрических зарядов на свободной поверхности этих пленок при их облучении светом, вероятно, связано с диффузией фотогенерированных дырок в направлении от облучаемого контакта ИТО к свободной поверхности. Диффузия носителей вызвана возникновением градиента концентрации подвижных носителей заряда, которая больше вблизи облучаемого электрода ИТО. Такой диффузионный механизм возникновения фотовольтаического эффекта (эффект Дембера) характерен для фотополупроводниковых

материалов, в которых при облучении образуются разноименные носители заряда (электроны и дырки) с отличающимися подвижностями [9]. В исследуемых образцах более подвижными являются положительно заряженные носители (дырки), так как концентрация карбазолильных фрагментов ГКБЭ гораздо больше концентрации молекул красителя. Быстрая составляющая нарастания и спада кинетики  $V_p(t)$  (рис. 3) может быть связана с подвижностью дырок, которые удаляются от центров фотогенерации. Медленная составляющая кинетики  $V_p(t)$  и ее неэкспоненциальный характер могут быть связаны с замедленной рекомбинацией носителей заряда в диссоциированных ЭДП.

В аналогичных образцах сэндвич-структуры, в отличие от образцов со свободной поверхностью пленок ФК, фотогенерация и диссоциация ЭДП происходят в эффективном электрическом поле, созданном разностью работ выхода материалов электродов. Измерение  $V_p$  проходит в замкнутой электрической цепи, в которой электрические контакты подключены к входному сопротивлению измерительной схемы. В результате диссоциации ЭДП неравновесные дырки двигаются к электроду ИТО, а электроны — к электроду Al. Более быстрая кинетика нарастания и спада  $V_p$  в этих образцах по сравнению с образцами со свободной поверхностью пленок ФК связана с дрейфом неравновесных носителей во внешнем электрическом поле, созданном контактной разностью ИТО и Al.

В результате проведенных исследований впервые экспериментально показано, что как величина фотовольтаического отклика, так и его знак пленочных ФК с добавками органического красителя существенно могут изменяться при переходе от образцов со свободной поверхностью пленок к образцам сэндвич-структуры. Это изменение вызвано конкуренцией двух механизмов транспорта неравновесных носителей: диффузионного, который присутствует в обоих типах образцов, и дрейфового, который реализуется только в образцах сэндвич-структуры. Если направление движения неравновесных носителей одинаково при реализации обоих механизмов, то в образцах сэндвич-структур диффузионный механизм транспорта будет усиливать фотовольтаический отклик. В противном случае, что имеет место в исследованных нами образцах, диффузионный механизм ухудшает характеристики фотовольтаического преобразователя. Обнаруженный эффект необходимо учитывать при создании новых органических фотовольтаических преобразователей солнечной энергии.

## Список литературы

- [1] Алфёров Ж.И. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 7. С. 587–596.
- [2] Heeger Alan J. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 10–28.
- [3] Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников. Киев: Лыбидь, 1994.
- [4] Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. Киев: Наук. думка, 2005.
- [5] Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Виноградов А.М. // Журн. общей химии. 1997. Т. 67. № 7. С. 1191–1194.
- [6] Nonnenmacher M. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. P. 2921–2923.
- [7] Borsenberger P.M., Weiss D. S. Photoreceptors for xerography. N.Y.: Marcel Dekker, 1998.
- [8] Danovich D., Apeloig Y., Shaik S. // J. Chem. Soc. 1993. V. 2. P. 321–330.
- [9] Рыбкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматлит, 1962.