

Гауссова аппроксимация спектральной зависимости коэффициента поглощения в полимерном полупроводнике

© В.В. Малов⁺, А.Р. Тамеев⁺, С.В. Новиков⁺, М.В. Хенкин*, А.Г. Казанский*, А.В. Ванников⁺

⁺ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет), 119991 Москва, Россия

E-mail: vladimir.vl.malov@gmail.com

(Получена 20 июля 2015 г. Принята к печати 19 августа 2015 г.)

Оптические и фотоэлектрические свойства современных фоточувствительных полимеров представляют большой интерес в связи с перспективностью их использования в различных фотоэлектрических устройствах. Для исследования края поглощения мы использовали метод постоянного фототока, широко применяемый при изучении неорганических материалов. В качестве объектов исследования были выбраны полимеры PCDTBT и PTV7, а также их смеси с производным фуллера PC₇₁BM. Полученные спектральные зависимости коэффициента поглощения для чистых полимеров и смесей были аппроксимированы в предположении гауссова распределения плотности состояний в зонах компонентов, что позволило оценить электрические ширины запрещенных зон. Данная обработка позволила также подтвердить несколько важных предположений о состояниях, отвечающих за оптические переходы в низкоэнергетической области поглощения.

1. Введение

В настоящее время развитию полимерных солнечных батарей уделяется большое внимание со стороны как исследовательских, так и промышленных лабораторий. Главным образом это происходит из-за низкой стоимости, гибкости таких устройств, наличия большого количества простых и дешевых технологий обработки, применимых при их производстве. Многие недавние успехи в исследовании органических солнечных элементов были достигнуты благодаря использованию объемного гетероперехода (ОГП), который образуется в полимерном композите на границе раздела взаимопроницающих фаз электронно-донорного полупроводникового полимера и электронно-акцепторного производного фуллера. Основной особенностью генерации неравновесных зарядов в полимерных полупроводниках является генерация экситона при оптическом поглощении при комнатной температуре, а не свободного электрона и дырки, как в типичных неорганических материалах. Это происходит из-за сравнительно небольшого значения диэлектрической проницаемости в полимерах ($\sim 3-4$ [1]) и, следовательно, относительно высокой кулоновской энергии связывания генерируемой электронно-дырочной пары (до 0.5 В [2,3]). Диссоциация экситона на электрон и дырку в конфигурации с ОГП происходит непосредственно вблизи границы раздела фаз. Длина диффузии экситонов в неупорядоченной органической (полимерной) среде не превышает 13–15 нм [4]. Формирование ОГП в фотоактивном слое полимерной солнечной ячейки увеличивает вероятность того, что экситон за время своей жизни достигнет границы гетероперехода и распадется на свободные электрон и дырку. До настоящего времени физические процессы, описывающие генерацию, транспорт и рекомбинацию неравновесных

носителей заряда в слое ОГП, не совсем понятны. В частности, недостаточно информации о фотопроводимости и коэффициенте поглощения на крае поглощения для узкозонных полимерных материалов. Формирование ОГП также должно влиять на свойства материалов, особенно в спектральной области, близкой к краю поглощения. Для исследования электрической ширины запрещенной зоны в органических материалах разработано множество различных методик. Наиболее популярным является электрохимический метод [5], также часто используются различные виды численного моделирования, например, методом Монте-Карло [6]. Оптические же измерения в спектральной области низких энергий трудно выполнить из-за слабого поглощения в данном диапазоне спектра. Одним из наиболее точных методов, широко используемых для изучения края поглощения в фоточувствительных тонкопленочных материалах, является метод постоянного фототока (МПФ) [7]. Метод позволяет получить спектральную зависимость коэффициента поглощения $\alpha_{\text{СРМ}}$ для оптических переходов, приводящих к фотопроводимости. Это позволяет избежать влияния спектральной зависимости времени жизни носителей заряда, что происходит, когда для определения коэффициента поглощения используется непосредственно спектральная зависимость фотопроводимости. Подробнее метод МПФ описан в [7].

В работе мы исследовали фотоэлектрические свойства узкозонных полимеров, имеющих π -сопряженные электроны, и донорно-акцепторных композитов на основе смеси полимера с производным фуллера, образующей объемный гетеропереход. Были использованы образцы в планарной конфигурации вместо конфигурации „сэндвич“. Геометрия с одинаковыми омическими контактами позволила избежать нелинейности вольт-амперной характеристики (ВАХ) солнечного элемента и, следо-

вательно, упростила анализ экспериментальных данных. Спектры фототока, полученные с помощью МПФ, были аппроксимированы в предположении гауссова распределения плотности состояний НОМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) и ЛУМО (низшая свободная молекулярная орбиталь).

2. Методика эксперимента

В работе использовались два наиболее перспективных узкозонных полимера поли[[4,8-бис[(2-этилгексил)окси]бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен-2,6-диил][3-флуоро-2-[(2-этилгексил)карбонил]тиено[3,4-*b*]тиофендиил]] poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-*b*]thiophenediyl]] (PTB7, поставщик 1-Material Inc.) и поли[[N-9'-гептадеканил-2,7-карбазол-альт-5,5-(4',7'-ди-2-тиенил-2',1',3'-бензотиадиазол]] (poly[[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazolealt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]) (PCDTBT, поставщик Ossila Ltd.). В качестве материала акцептора был использован производный фуллерена PC₇₁BM ([6,6]-Phenyl C₇₁ butyric acid methylester, поставщик SESResearch). Композиты PTB7:PC₇₁BM (1:1.5 по массе) и PCDTBT:PC₇₁BM (1:4 по массе), а также отдельные полимеры были растворены в хлорбензоле и перемешивались в течение 12 ч. Слои толщиной ~ 50 нм (полимеров) и ~ 100 нм (донорно-акцепторных композитов) были нанесены методом спин-коутинга на кварцевые подложки. Слои были высушены на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч. Толщина пленки была измерена с помощью атомно-силового микроскопа Vermad 2000. Пары плоских электродов — 20 нм золота, затем 40 нм алюминия — наносились на верхнюю часть активных слоев методом термического испарения в вакууме при остаточном давлении 10⁻⁴ Па. Длина плоских электродов составляла 10 мм, а расстояние между ними было 0.5 мм. Значение электрического поля, приложенного к образцу, составляло 100 В/см. Это значение соответствует омическому диапазону ВАХ. Все измерения проводились на воздухе при комнатной температуре. Для измерений фотопроводимости использовалась система с монохроматором VIS-NIR Cornestone 130 (LOT-Oriel), галогеновым источником света и двухцветным детектором K1713-09 (Hamamatsu). Метод постоянного фототока использовался в режиме постоянного тока для получения данных из спектральных зависимостей фотопроводимости.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны спектральные зависимости фотопроводимости $\Delta\sigma_{\text{ph}}$, нормированной на число падающих фотонов (N_{ph}) с энергией $h\nu$ для образцов PTB7, PCDTBT и их композитов с PC₇₁BM. Видно, что во всей области спектра значения фотопроводимости чистых

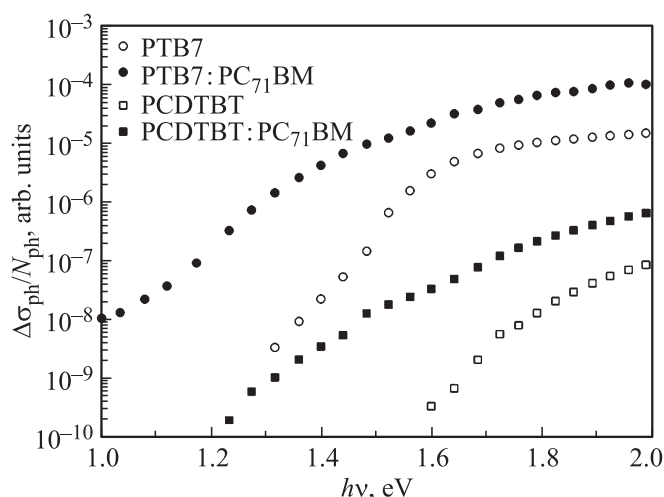


Рис. 1. Спектральные зависимости фотопроводимости для пленок полимеров PTB7 и PCDTBT и их смесей с PC₇₁BM.

полимеров ниже, чем композитов с ОГП. Результат подтверждает общепринятую идею, что формирование донорно-акцепторного ОГП обеспечивает эффективное разделение фотогенерированных экситонов на свободные электроны и дырки на границе гетероперехода и, как следствие, повышает фотопроводимость композиционного материала. Также из рис. 1 заметно, что для обоих полимерных композитов край фотопроводимости смещается в сторону более низких энергий фотонов относительно чистых полимеров. Причина наблюдаемого красного смещения края фотопроводимости активно обсуждается [8]. В большинстве исследований в качестве наиболее вероятной причины предполагается, что смещение вызвано генерацией носителей заряда непосредственно в области ОГП на границе фаз с помощью состояний переноса заряда (СТ-состояния). Энергия образования СТ-состояний ниже, чем энергия образования экситона в отдельных материалах, образующих смесь [9]. На рис. 2 представлена схематическая энергетическая диаграмма структуры с объемным гетеропереходом, иллюстрирующая наиболее вероятные оптические переходы, соответствующие переходам в объеме и на границе материалов. Ширина запрещенной зоны на границе раздела фаз E_{g2} и возможное распределение по энергии плотности состояний $N(E)$ в зонах [10] также показаны на рис. 2. Прямое возбуждение электронно-дырочных пар на границе, по видимому, является эффективным, так как не требует перемещения образовавшегося экситона к поверхности раздела материалов для диссоциации. С учетом результатов других исследований фотопроводимости в области малых энергий [10] мы предполагаем, что край исследуемых спектров фотопроводимости определяется переходами электронов на границе гетероперехода из НОМО полимера в ЛУМО фуллерена через СТ-состояния.

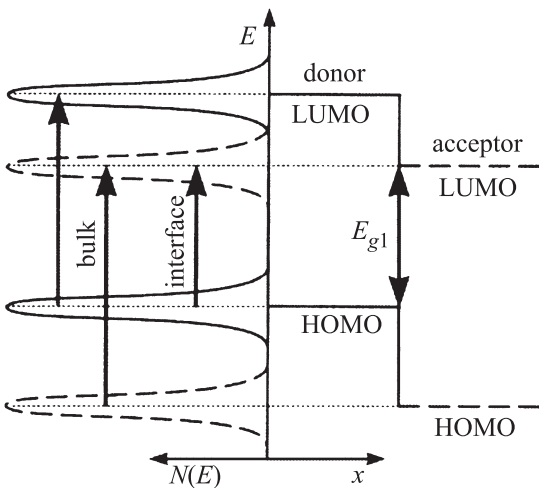


Рис. 2. Схематическая зонная диаграмма гетероперехода донор-акцептор, иллюстрирующая положение энергетических зон, величину запрещенной зоны на границе E_{g1} и распределение плотности состояний $N(E)$ в компонентах композита. Также показаны наиболее вероятные оптические переходы.

Важно отметить, что МПФ чувствителен только к поглощению света, приводящему к фотопроводимости. Поэтому измеряемый коэффициент поглощения $\alpha_{СРМ}$ может отличаться от обычного α , полученного из оптических измерений. В любом случае результаты измерения МПФ должны предоставить более точные данные по электрической величине запрещенной зоны, чем чисто оптические измерения. Спектральные зависимости коэффициента поглощения вблизи края поглощения ($\alpha_{СРМ}$) показаны на рис. 3, *a* и 4, *a*. Для каждого композитного образца край поглощения смещается в сторону больших длин волн по сравнению с чистым полимером. Спектральные зависимости коэффициента поглощения в неупорядоченных органических полупроводниках позволяют определить ширину запрещенной зоны, если известно предполагаемое распределение плотности состояний электронов в валентной зоне и зоне проводимости материала. В общем случае спектральная зависимость коэффициента поглощения подчиняется соотношению

$$\alpha(h\nu) \sim \int \frac{N_V(E)N_C(E + h\nu)|M|^2}{h\nu} dE, \quad (1)$$

где $h\nu$ — энергия фотона, M — матричный элемент перехода, $N_V(E)$ и $N_C(E)$ — распределения плотности состояний для НОМО и LUMO соответственно. Для большинства органических полупроводников плотности состояний в зонах имеют гауссово распределение по энергии [10] (рис. 2). Для РТВ7, РСДТВТ и их композитов с РС₇₁ВМ мы использовали гауссову плотность состояний, чтобы определить электрические ширины запрещенной зоны путем аппроксимации спектральных зависимостей коэффициента поглощения $\alpha_{СРМ}$. Если плотности состояний для уровней НОМО и LUMO имеют гауссову форму, то коэффициент поглощения, в

соответствии с уравнением (1), также имеет гауссову форму с максимумом около энергии E_g , дисперсией σ^2 и определяется суммой двух исходных плотностей состояний. Мы предполагаем, что здесь матричный элемент M не имеет существенной зависимости от энергии E . По этой причине мы аппроксимируем экспериментальные данные в предположении гауссовой зависимости для $\alpha_{СРМ}$. Стоит добавить, что ранее мы проводили ап-

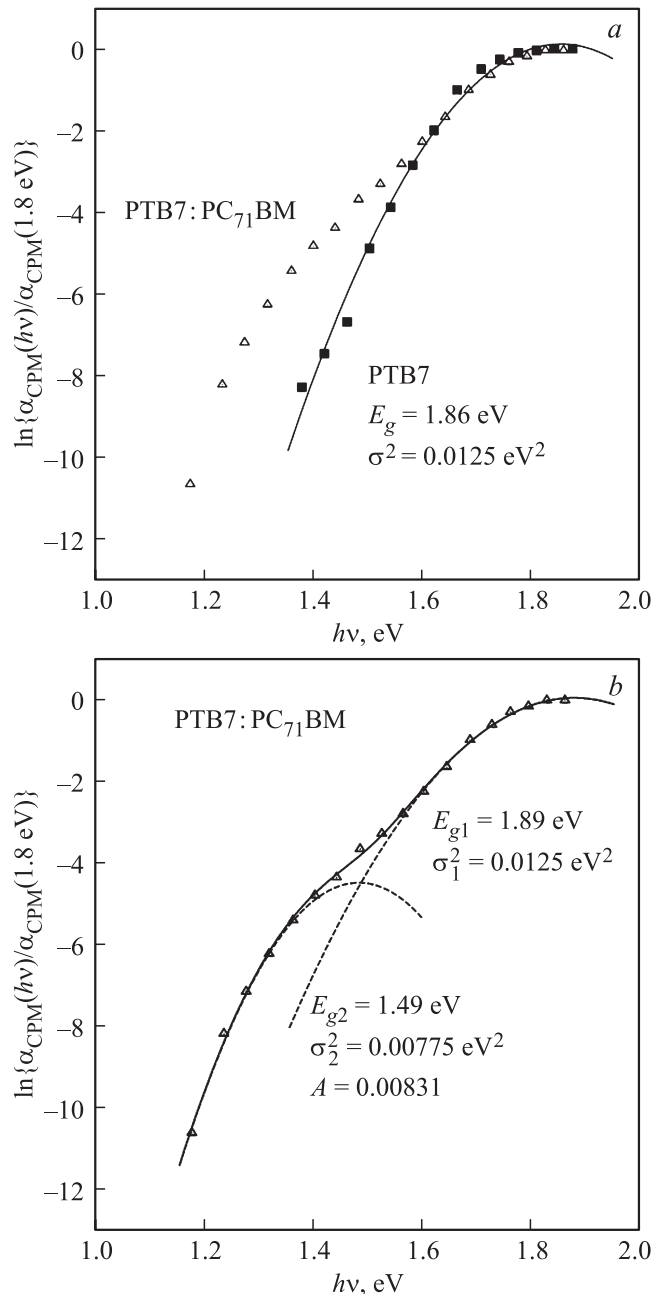


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения $\alpha_{СРМ}$ для пленок полимера РТВ7 (*a*) и его смеси с РС₇₁ВМ (*b*). Сплошные линии — наиболее подходящий вариант аппроксимации с помощью одного (*a*) или двух (*b*) гауссовых пиков, штриховые линии (*b*) — вклады от отдельных пиков.

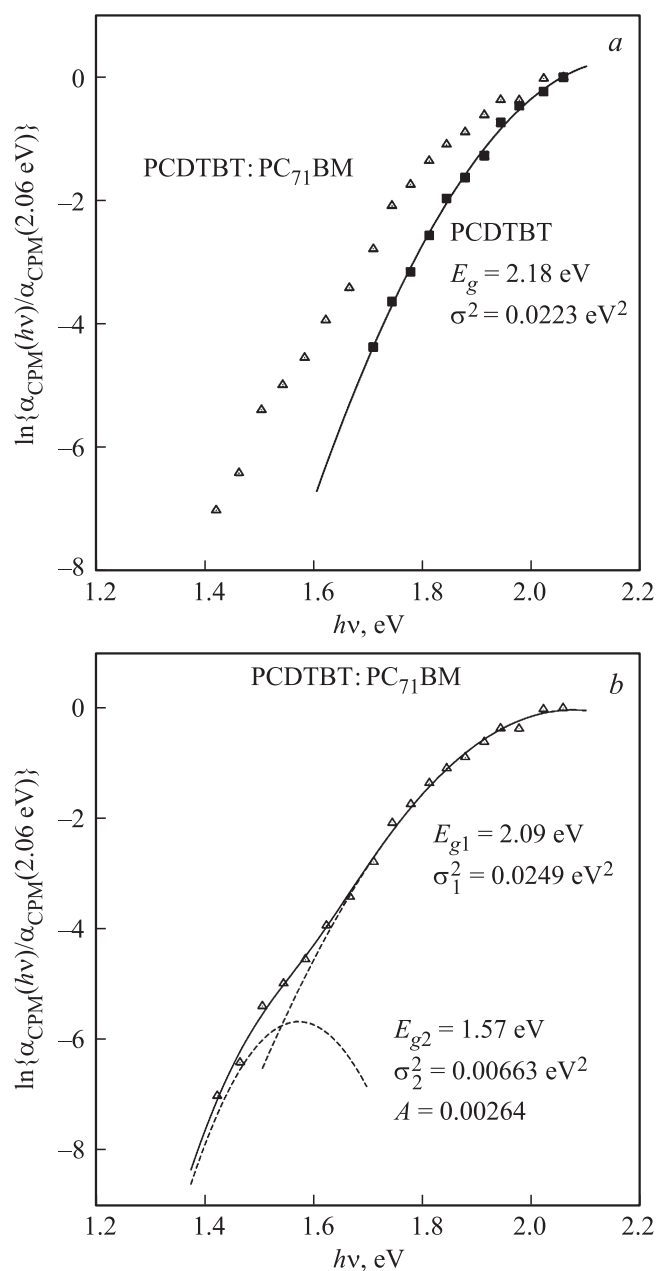


Рис. 4. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α_{CPM} для пленок полимера PCDTBT (а) и его смеси с PC₇₁BM (б). Сплошные линии — наиболее подходящий вариант аппроксимации с помощью одного (а) или двух (б) гауссовых пиков, штриховые линии (б) — вклады от отдельных пиков.

аппроксимацию спектральной зависимости коэффициента поглощения по более простой модели, характерной для неорганических полупроводников [11]. Данная обработка дала не совсем удовлетворительный результат.

Оптимальные аппроксимированные значения ширины запрещенной зоны составили $E_g \approx 1.86$ и 2.18 эВ для РТВ7 и PCDTBT соответственно (рис. 3, а и 4, а). В пределах экспериментальной ошибки значение $E_g = 1.86$ эВ для РТВ7 очень хорошо согласуется с определенным с

помощью циклической вольтамперометрии 1.84 эВ [12]. Тем не менее для PCDTBT значение $E_g = 2.18$ эВ отличается от определенного из циклической вольтамперометрии 1.9 эВ [13]. Разницу можно объяснить более сложным распределением плотности состояний в зонах НОМО и LUMO в PCDTBT, чем в РТВ7. Другая возможная причина — в неточности определения ширины запрещенной зоны методом циклической вольтамперометрии, где некоторые параметры могут быть определены несколько произвольно [13]. Тем не менее взаимное расположение полученных значений для РТВ7 и PCDTBT находится в качественном согласии с литературными данными: $E_g(\text{PCDTBT}) > E_g(\text{РТВ7})$.

Мы ожидали, что поглощение композитного донорно-акцепторного соединения полимер-PC₇₁BM в диапазоне больших длин волн должно определяться оптическими переходами в объеме полимера и фуллерена и переходами с участием СТ-состояний на границе донорно-акцепторного гетероперехода (см. рис. 3). Для композитов РТВ7:PC₇₁BM и PCDTBT:PC₇₁BM аппроксимация α_{CPM} была выполнена как сумма двух гауссовых пиков (рис. 3, б и 4, б):

$$\alpha_{\text{CPM}}(hv) = \frac{\text{const}}{hv} \times \left\{ \exp \left[-\frac{(-hv - E_{g1})^2}{2\sigma_1^2} \right] + A \exp \left[-\frac{(hv - E_{g2})^2}{2\sigma_2^2} \right] \right\}, \quad (2)$$

где параметр A определяет вклад пика в области низкой энергии. Пик с высокой энергией (около E_{g1}) соответствует переходам между уровнями полимеров НОМО и LUMO и определяется параметрами гауссовых пиков, полученных из анализа кривых для чистых полимеров. Пик в низкоэнергетичной области (около E_{g2}), скорее всего, соответствует переходам из НОМО полимера в LUMO фуллерена. Таким образом, как видно из рис. 3, б и 4, б, спектральная зависимость α_{CPM} хорошо аппроксимируется с помощью двух гауссовых пиков. Это показывает актуальность предложенной модели плотности состояний.

4. Заключение

Исследование показало, что введение электронно-акцепторного производного фуллерена PC₇₁BM в электронно-донорные полимеры РТВ7 и PCDTBT увеличивает фотопроводимость и сдвигает край фоточувствительности в сторону больших длин волн. Последний эффект, вероятнее всего, определяется генерацией экситонов на границе раздела компонентов объемного гетероперехода. Применение метода постоянного тока позволило получить для тонких пленок спектральные зависимости коэффициента поглощения, определяемого генерацией неравновесных носителей заряда в области края поглощения. Ширины запрещенной зоны исследуемых органических материалов были определены из

анализа спектров поглощения ($\alpha_{\text{СРМ}}$). Полученные значения ширины запрещенной зоны E_g и ширины гауссова пика σ определялись в предположении гауссовой формы распределения плотности состояний для НОМО и ЛУМО. Данные результаты хорошо согласуются с аналогичными параметрами, полученными с помощью других методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда проект 15-13-00170 (экспериментальные исследования оптических и электрических свойств образцов) и Российского фонда фундаментальных исследований проект 15-53-45099 (теоретический анализ распределения плотности транспортных центров).

Список литературы

- [1] H. Bässler, A. Köhler. In: *Unimolecular and Supramolecular Electronics I*, ed. by R.M. Metzger. [Topics in Current Chemistry (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2012) v. 312].
- [2] M. Knupfer. *Appl. Phys. A*, **77**, 623 (2003).
- [3] C. Deibel, D. Mack, J. Gorenflot, A. Schöll, S. Krause, F. Reinert, D. Rauh, V. Dyakonov. *Phys. Rev. B*, **81**, 085 202 (2010).
- [4] H. Wang, H.-Y. Wang, B.-R. Gao, L. Wang, Z.-Y. Yang, X.-B. Du, Q.-D. Chen, J.-F. Song, H.-B. Sun. *Nanoscale*, **3**, 2280 (2011).
- [5] V. Nádaždy, F. Schauer, K. Gmucová. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 142 109 (2014).
- [6] C. Deibel, T. Strobel, V. Dyakonov. *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 036 402 (2009).
- [7] M. Vaněček, J. Kočka, J. Stuchlík, A. Tříška. *Solid State Commun.*, **39**, 1199 (1981).
- [8] W.J.D. Beenken, F. Herrmann, M. Presselt, H. Hoppe, S. Shokhovets, G. Gobsch, E. Runge. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 16494 (2013).
- [9] R.C. Chiechi, R.W.A. Havenith, J.C. Hummelen, L.J.A. Koster, M.A. Loi. *Materials Today*, **16**, 281 (2013).
- [10] R.A. Street, K.W. Song, J.E. Northrup, S. Cowan. *Phys. Rev. B*, **83**, 165 207 (2011).
- [11] В.В. Малов, А.Г. Казанский, М.В. Хенкин, А.Р. Тамеев. *Письма ЖТФ*, **40** (17), 22 (2014).
- [12] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu. *Adv. Mater.*, **22**, E135 (2010).
- [13] N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc. *Adv. Mater.*, **19**, 2295 (2007).

Редактор Л.В. Шаронова

Gaussian approximation of absorption coefficient spectral dependence in a polymer semiconductor

V.V. Malov⁺, A.R. Tameev⁺, S.V. Novikov⁺,
M.V. Khenkin^{*}, A.G. Kazanskii^{*}, A.V. Vannikov⁺

⁺ Frumkin Institute
of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences,
119071 Moscow, Russia

^{*} Lomonosov Moscow State University
(Faculty of Physics),
119991 Moscow, Russia

Abstract Optical and photoelectric properties of modern photosensitive polymers are of great interest in their use in various photovoltaic applications. For the study of the absorption edge, we used a constant photocurrent method, widely used for the study of inorganic materials. The objects of study were selected polymers PCDTBT and PTB7, as well as were mixtures with fullerene derivative PC₇₁BM. Obtained from CPM data, spectral dependences of absorption coefficient were approximated using Gaussian distribution of components density-of-states. It allowed us to evaluate electric band gaps for the studied materials. This treatment also allowed to confirm some important assumptions about the states responsible for optical transitions in low-energy absorption region.