

Свойства гетероперехода на основе пентацена и производных перилена

© П.И. Стахира[¶], В.В. Черпак, Д.Ю. Волинюк

Национальный университет „Львовская политехника“,
79013 Львов, Украина

(Получена 4 марта 2008 г. Принята к печати 14 мая 2008 г.)

С целью создания органических фоточувствительных элементов с широким спектром фоточувствительности и улучшенными фотогенерационными характеристиками в работе исследована гетероструктура ИТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al, сформированная путем поочередного вакуумного напыления на подложку ИТО пленок пентацена и производной перилена N,N'-dimethyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (DiMe-PTCDI). Исследовано влияние условий формирования гетероструктуры на ее спектральную фоточувствительность и фотовольтаические свойства. Анализ вольт-амперных характеристик и частотных зависимостей комплексного сопротивления показал, что прохождение тока через гетеропереход определяется термоэлектронной эмиссией с коэффициентом идеальности 1.5–2.2, а гетероструктуру можно смоделировать эквивалентной схемой, состоящей из двух последовательных элементов, представляющих объем гетероструктуры и область ее пространственного заряда.

PACS: 78.66.Qn, 72.40.+w, 73.40.Lq, 73.50.Pz, 81.15.Ef

1. Введение

Органические полупроводники и электропроводящие полимеры — перспективные материалы для создания солнечных элементов [1–3]. В основе технологии создания этих приборов лежит использование экономичных, низкотемпературных технологических режимов нанесения функциональных органических пленок. Дальнейший прогресс в разработке эффективных фотовольтаических приборов на основе органических полупроводников обусловлен формированием анизотипных структур, обеспечивающих высокое значение напряжения холостого хода и фототока короткого замыкания, а также увеличение поглощательной способности и расширение спектрального диапазона фоточувствительности при сохранении эффективного разделения фотогенерированных зарядов. Так, недавно показана перспективность использования в фотовольтаических приборах, работающих в видимой области спектра, композитных донорно-акцепторных систем на основе пентацена *p*-типа проводимости [4,5] и органического полупроводника *n*-типа проводимости, производного перилена N,NV-ditridecylperylene-3,4,9,10-tetra-carboxylic diimide (PTCDI-C₁₃) [6]. К сожалению, эти композитные структуры имеют слишком узкую область спектральной фоточувствительности, к тому же при их изучении недостаточное внимание уделено влиянию интерфейса на прохождение тока.

В работе исследовалось влияние поэтапного формирования *n-p*-гетероперехода ИТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al (DiMe-PTCDI — N,N'-dimethyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide) на интерфейсные и объемные параметры гетероструктур с целью улучшения фотогенерационных и спектральных характеристик.

2. Методика эксперимента

Пленки пентацена (Sigma, Aldrich ltd.) и DiMe-PTCDI (Linz University, Austria) поэтапно наносили на стеклянные подложки (при температуре 373 К) с прозрачным проводящим покрытием ИТО (ИТО — indium tin oxide, сопротивление $R_{ITO} = 40 \text{ Ом}/\square$) методом вакуумного напыления при остаточном давлении, не превышающем 10^{-5} Па. Скорость напыления пленок составляла 0.8 и 0.5 нм/с соответственно для пентацена и DiMe-PTCDI. Общая толщина сформированных пленок находилась в пределах 80–100 нм. Концентрации акцепторов в пентаcene и доноров в DiMe-PTCDI определяли по методике, описанной в [7], они составляли $N_a = 9.1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $N_d = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ соответственно, что согласуется с данными, приведенными в [8]. На поверхности структуры методом электронно-лучевого напыления формировали тонкую пленку алюминия, толщина которой не превышала 0.2 мкм. Выбор алюминия и ИТО в качестве контактных слоев к гетероструктуре обусловлен тем, что при этом формируются квазиомические контакты с пленками DiMe-PTCDI и пентацена соответственно [9].

Вольт-амперные (ВАХ), вольт-фарадные (ВФХ) и импедансные характеристики гетероструктур измеряли прибором AUTOLAB с использованием программ GPES и FRA. ВАХ гетероструктуры исследовали при скорости развертки напряжения 0.05 В/с. Прямая ветвь ВАХ соответствует положительному потенциалу на ИТО. Сканирование начинали с нулевого значения, потом проходили в обратном направлении до максимального отрицательного напряжения и возвращались к нулю. Температурную зависимость ВАХ гетероструктуры исследовали в диапазоне температур $T = 250\text{--}300 \text{ К}$. Импедансную спектроскопию осуществляли в частотном диапазоне

[¶] E-mail: stakhira@polynet.lviv.ua

от 10 Гц до 1 МГц; напряжение осцилляции составляло 0.05 В относительно постоянной составляющей 1 В. Спектральная зависимость фоточувствительности получена при модулированном освещении гетероструктуры (частота модуляции $f_{\text{mod}} = 300$ Гц) со стороны ИТО в диапазоне длин волн 350–750 нм. Измерения проводили в фотовольтаическом режиме при комнатной температуре. Световые ВАХ исследовались при воздействии на образец излучением ксеноновой лампы, освещенность составляла 75 мВт/см².

3. Экспериментальные результаты

Темновые ВАХ гетероперехода ИТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al представлены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что ВАХ структуры является выпрямляющей с коэффициентом выпрямления $\sim 10^2$ при напряжении ± 1 В и удовлетворительно описывается уравнением [10]

$$I = I_0 \left[\exp \frac{q(V - IR_s)}{nk_B T} - 1 \right], \quad (1)$$

где I — ток, I_0 — ток насыщения, q — заряд электрона, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, n — фактор идеальности, V — приложенное напряжение, R_s — последовательное сопротивление.

Экспоненциальный характер температурной зависимости тока насыщения $I_0(T)$ (рис. 1, вставка) свидетельствует о термоактивационном механизме прохождения тока в гетероструктуре [11].

Определенное по экспериментальным ВАХ значение последовательного сопротивления составляет $R_s = 4.5$ МОм. Фактор идеальности составляет 2.1–2.8, что позволяет сделать вывод о наличии нелинейного механизма рекомбинации в гетероструктуре [10,12].

Из энергетической зонной диаграммы гетероперехода ИТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al, представленной на рис. 2,

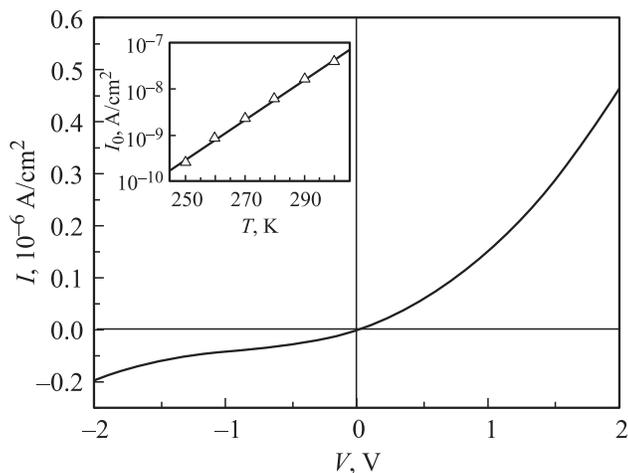


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика гетероструктуры ИТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al при $T = 300$ К. На вставке — температурная зависимость тока насыщения.

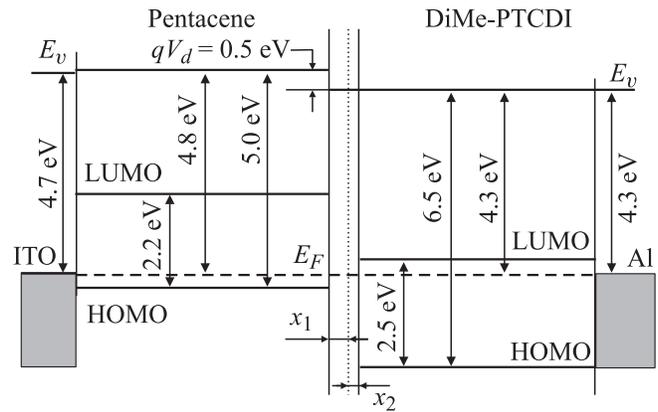


Рис. 2. Энергетическая зонная схема гетероструктуры ИТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al.

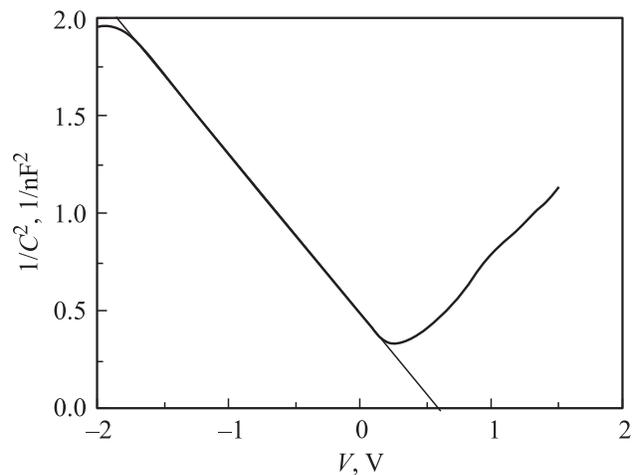


Рис. 3. Вольт-фардная характеристика гетероперехода на частоте 80 Гц.

видно, что контактная разность потенциалов между DiMe-PTCDI и пентаценом составляет 0.5 В (при построении энергетической зонной диаграммы использованы данные о ширине запрещенной зоны и работе выхода пентацена и DiMe-PTCDI из [8,13], а оценка положения уровня Ферми в пентаcene и DiMe-PTCDI произведена с использованием известных соотношений для невырожденных неорганических полупроводников [11]).

Для нахождения величины контактной разности потенциалов гетероперехода [11] и установления характера перехода производились исследования емкости C . На рис. 3 представлена ВФХ исследуемой структуры при комнатной температуре. На ВФХ наблюдается участок линейной зависимости $1/C^2 = f(V)$, свидетельствующий о резком характере гетероперехода. Емкостное напряжение отсечки, определяемое экстраполяцией линейного участка к нулевой емкости, составляет $V_d \approx 0.6$ В. Это значение является близким к полной контактной разности потенциалов, приведенной на рис. 2.

Используя полученное значение емкостного напряжения отсечки, толщину области объемного заряда $x = x_1 + x_2$ (рис. 2), можно определить из соотношений [11]

$$x_1 = \left[\frac{2N_d \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_0^2 (V_d - V)}{qN_d (\varepsilon_1 \varepsilon_0 N_d + \varepsilon_2 \varepsilon_0 N_a)} \right]^{1/2},$$

$$x_2 = \left[\frac{2N_d \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_0^2 (V_d - V)}{qN_a (\varepsilon_1 \varepsilon_0 N_d + \varepsilon_2 \varepsilon_0 N_a)} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

где ε_1 и ε_2 — относительные диэлектрические проницаемости для пентацена и DiMe-PTCDI соответственно, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

С учетом того, что $\varepsilon_1 = 3.2$ [13] и $\varepsilon_2 = 2$ [8], область объемного заряда составляет $x = 69$ нм при $x_1 = 47$ нм, $x_2 = 22$ нм для смещения 0.5 В.

Дополнительную информацию о релаксационных процессах, объемных и интерфейсных характеристиках гетероструктур на основе органических материалов можно получить, используя электрическую импедансную спектроскопию [7]. На рис. 4 изображена диаграмма, связывающая реальную, $\text{Re}(Z)$, и мнимую, $\text{Im}(Z)$, части комплексного импеданса Z гетероструктуры ИТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al в диапазоне частот (f) от 10 Гц до 1 МГц при смещении 1 В. Как видно из рис. 4, зависимость представляет собой два слабо выраженных полукруга, что позволяет моделировать гетеропереход при помощи характерной для диодной структуры эквивалентной схемы, состоящей из последовательного сопротивления контактов R_C и двух последовательно включенных RC-звеньев (рис. 4, вставка), характеризующих объемные параметры гетероструктуры (R_B и C_B) и параметры барьера (R_J и C_J), возникающего на границе двух органических полупроводников [10].

В эквивалентной схеме обедненный слой x представлен емкостью перехода C_J и сопротивлением перехода R_J . Между обедненным слоем и электродами (Al, ИТО) существует объемная область, представленная в эквивалентной схеме емкостью C_B и сопротивлением R_B . Сопротивление R_C в основном представляет суммарное сопротивление контактов ИТО и Al.

В области низких частот сопротивление гетероструктуры значительно и в основном определяется суммарной реальной составляющей сопротивления $R_B + R_J$ [7], при этом емкость перехода оказывает значительное влияние на процессы прохождения тока. Низкочастотный максимум (рис. 4) соответствует RC-звену (см. вставку на рис. 4), характеризующему барьер гетероперехода. Следует отметить, что при условии равенства мнимой и реальной составляющих импеданса можно легко определить значение емкости перехода [7]. В нашем случае емкость перехода $C_J = 82$ нФ при $R_J = 640$ кОм. С увеличением частоты емкость перехода C_J ограничивает прохождение тока через гетеропереход. Таким образом, влиянием RC-звена, отвечающего за гетеропереход, можно пренебречь. Доминирующую роль в прохождении

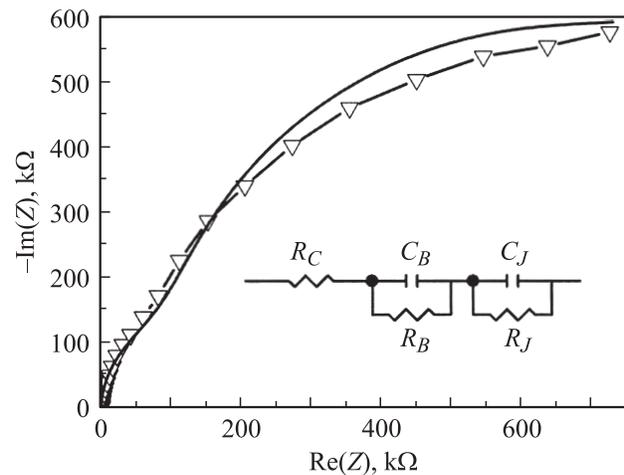


Рис. 4. Диаграмма $\text{Re}(Z)$ – $\text{Im}(Z)$ гетероструктуры ИТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al при прямом смещении 1 В. На вставке — эквивалентная схема гетероструктуры.

тока начинает играть звено $R_B C_B$, а при выполнении соотношения $R_B = 1/(2\pi f C_B)$ (рис. 4) наблюдается второй максимум. Соответственно находим значение объемной емкости $C_B = 28$ нФ при сопротивлении $R_B = 99$ кОм. На первый взгляд, значение объемного сопротивления, определенного из эквивалентной схемы, на несколько порядков ниже значения последовательного сопротивления прибора, определенного по ВАХ (рис. 1). Это несоответствие связано с частотной зависимостью электропроводности органических полупроводников [7]. В идеальном случае при дальнейшем увеличении частоты сопротивление гетероструктуры должно стремиться к нулю, но за счет наличия квазиомических контактов (ИТО с пентаценом и Al с DiMe-PTCDI) сопротивление составляет 772 Ом, что соответствует значению R_C .

В спектре фотовольтаической чувствительности гетероструктуры ИТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al наблюдаются три пика в окрестности 1.86, 2.2 и 2.5 эВ (рис. 5, V_{oc} — напряжение холостого хода). Пик около 1.86 эВ объясняют наличием экситонов Френкеля в пленке пентацена, четко выраженного в спектрах поглощения пленки [13]. Пики при 2.2 и 2.5 эВ соответствуют прямым зонным переходам HOMO–LUMO (highest occupied–lowest unoccupied molecular orbitals) пентацена [13] и DiMe–PTCDI [8] соответственно. Наличие области фоточувствительности в диапазоне 2.3–2.7 эВ обусловлено переходами из HOMO на незаполненные молекулярные орбитальные уровни, находящиеся над дном зоны LUMO пентацена и DiMe-PTCDI [14].

Ширина спектрального диапазона фотовольтаической чувствительности гетероструктуры ИТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al (рис. 5) обеспечивается оптимизацией технологии поочередного напыления пленок во время формирования прибора. Невысокая скорость напыления пленок органических полупроводников позволяет формировать пленки контролируемой толщины, близкой к

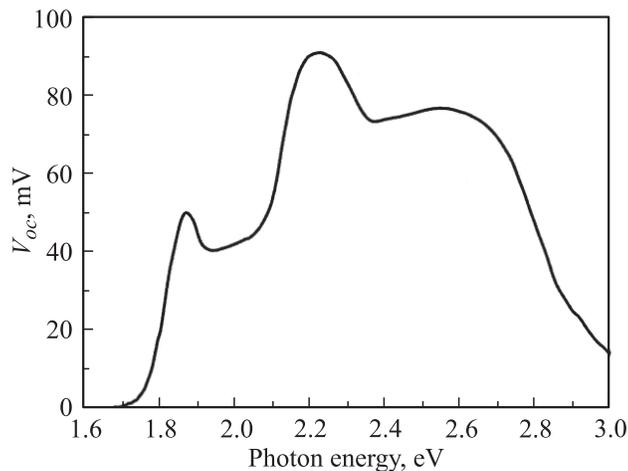


Рис. 5. Спектральная зависимость фотовольтаической чувствительности гетероструктуры ИТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al.

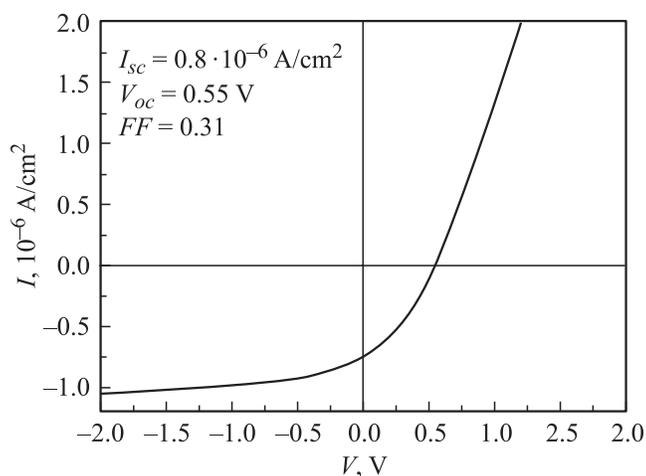


Рис. 6. Вольт-амперная характеристика гетероперехода ИТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al при освещении с плотностью мощности 75 мВт/см².

толщине области объемного заряда x (рис. 2), однако с целью оптимизации эффективности поглощения излучения в заданной области спектра толщина пленок выбрана таким образом, чтобы обеспечить максимальную генерацию и разделение носителей заряда. В то же время пентацен является довольно прозрачным в области поглощения DiMe-PTCDI (450–550 нм) [13], что создает окно прозрачности в области максимальной (НОМО–LUMO) фоточувствительности DiMe-PTCDI.

Следует отметить, что спектральный диапазон фотовольтаической чувствительности сформированной гетероструктуры шире по сравнению со спектром квантовой эффективности композитной структуры ИТО/пентацен/DiMe-PTCDI-C₁₃/Al, сформированной одновременным напылением пентацена и производных перилена (PTCDI-C₁₃), которая была рассмотрена в работе [6]. Ограниченность спектральной чувствительности этой

структуры авторы объясняют значительными размерами доменов PTCDI-C₁₃ в композите, превышающими экситонную длину, вследствие чего объемная рекомбинация носителей заряда в PTCDI-C₁₃ преобладает над разделением носителей на донорно-акцепторном интерфейсе, и доминирующий вклад в спектр квантовой эффективности этой структуры вносит пентацен.

На рис. 6 представлена вольт-амперная характеристика и значения напряжения холостого хода V_{oc} , тока короткого замыкания I_{sc} и фактора заполнения FF гетероперехода ИТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al при облучении ксеноновой лампой со стороны ИТО (75 мВт/см²).

Значение напряжения холостого хода (0.55 В) коррелирует со значением контактной разности потенциалов в области гетероперехода, определенным по вольт-фарадным характеристикам и энергетической зонной диаграмме (рис. 2).

4. Заключение

В работе исследована органическая $p-n$ -гетероструктура ИТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al. Анализ температурной зависимости ВАХ показал, что ток в данной гетероструктуре определяется термоэлектронной эмиссией с коэффициентом идеальности 1.5–2.2. На основе импедансных измерений определены значения емкости и сопротивления гетероперехода пентацен/DiMe-PTCDI, составляющие $C_J = 82$ нФ и $R_J = 640$ кОм соответственно, а значения объемной емкости и объемного сопротивления $C_B = 28$ нФ и $R_B = 99$ кОм соответственно. Емкостные исследования показали, что наблюдается участок линейной зависимости $1/C^2 = f(V)$, свидетельствующий о резком характере гетероперехода. Определено емкостное напряжение отсечки (0.6 В), которое хорошо согласуется со значением контактной разности потенциалов гетероперехода. Проведен сравнительный анализ спектров фотовольтаической чувствительности гетероструктуры ИТО/пентацен/DiMe-PTCDI/Al и спектров квантовой эффективности композитной структуры, полученных одновременным напылением пентацена и производной перилена PTCDI-C₁₃, рассмотренных в работе [6]. Показано, что в результате поочередного нанесения пленок пентацена и DiMe-PTCDI контролируемой толщины диапазон фоточувствительности в коротковолновую область спектра. Определено напряжение холостого хода (0.55 В), ток короткого замыкания (0.8 мкА/см²) и фактор заполнения (0.31) гетероструктуры при освещении ксеноновой лампой (75 мВт/см²).

Авторы выражают благодарность проф. Dieter Meissner (Linz University, Austria) за предоставленные DiMe-PTCDI и Я.И. Верцимахе (Институт физики НАН Украины) за помощь в обосновании результатов исследований.

Данные исследования выполнены в рамках работ по гранту Президента Украины для поддержки научных исследований молодых ученых GP/F13/0117.

Список литературы

- [1] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen. *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 15 (2001).
- [2] S. Uchida, J. Xue, B.P. Rand, S.R. Forrest. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4218 (2004).
- [3] J. Rostalski, D. Meissner. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **61**, 87 (2000).
- [4] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant. *Adv. Mater.*, **14**, 99 (2002).
- [5] T.W. Kelley, L.D. Boardman, T.D. Dunbar, D.V. Muryres, M.J. Pellerite, T.P. Smith. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5877 (2003).
- [6] A.K. Pandey, K.N.N. Unni, J.M. Nunzi. *Thin Sol. Films*, **511–512**, 529 (2006).
- [7] S. Karg, M. Meier, W. Riess. *J. Appl. Phys.*, **82**, 1951 (1997).
- [8] G.N. Gavrilin, H. Mendez, T.U. Kampen, D.R.T. Zahn, D.V. Vyalikh, W. Braun. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4657 (2004).
- [9] Y. Hirose, A. Kahn. *Phys. Rev. B*, **54**, 13 748 (1996).
- [10] W. Riess, S. Karg, V. Dyakonov, M. Meier, M. Schwoerer. *J. Luminesc.*, **60–61**, 906 (1994).
- [11] C.M. Sze. *Physics of semiconductor devices* (N.Y.–London–Sydney–Toronto, Wiley and Sons, 1969).
- [12] W. Huynh, J.J. Dittmer, N. Teclemariam, D.J. Milliron, A.P. Alivisatos. *Phys. Rev. B*, **67**, 115 326 (2003).
- [13] J. Lee, S.S. Kim, K. Kim, J.H. Kim, S. Im. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1701 (2004).
- [14] P. Schouwink, A.H. Schafer, C. Seidel, H. Fuchs. *Thin Sol. Films*, **372**, 163 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Properties of heterojunction based on pentacene and perylene derivatives

P.Y. Stakhira, V.V. Cherpak, D.Yu. Volyniuk

Lviv Polytechnic National University,
79013 Lviv, Ukraine

Abstract In order to create an organic photosensitive cell with broad spectrum and improved parameters, the ITO/pentacene/DiMe-PTCDI/Al heterostructure has been formed by means of alternating deposition of pentacene films and *N, N'*-dimethyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (DiMe-PTCDI) derivatives of perylene on ITO substrate and investigated. The influence of the heterostructure formation conditions on its spectral sensitivity and photovoltaic properties was also investigated. Analysis of current–voltage characteristics and frequency dependencies of complex impedance has shown that the passage of current through the heterojunction was determined by thermoelectron emission with ideality coefficient 1.5–2.2, and the heterostructure can be modeled with an equivalent circuit consisting of two sequential elements which represent the bulk of the heterostructure and the space charge region.