

УДК 538.9;535.215;538.958

С. Г. Юдин¹, В. В. Боднарчук^{1,2}, В. В. Лазарев¹, А. И. Смирнова², С. В. Яблонский¹

**УВЕЛИЧЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ОРГАНИЧЕСКИХ
ФОТОДИОДОВ С ПОМОЩЬЮ ДОПИРОВАНИЯ ИНЕРТНЫМ ПОЛИМЕРОМ:
НОВЫЙ МЕХАНИЗМ УСИЛЕНИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА**

¹ Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
Ленинский пр., 59, 119333 Москва, Россия. E-mail: yablonskii2005@yandex.ru

*E-mail: lbf@ns.crys.ras.ru

² Ивановский государственный университет, Научно-исследовательский институт наноматериалов,
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия

Проведены исследования фотогальванического эффекта в органических пленках на основе фталоцианина цинка (ZnPc) и фуллеренов (C60, C70), допированных инертным полимером фторопластом-4 (далее – фторопласт или F4). Было обнаружено влияние добавок фторопласта на спектры чувствительности фотодиода в режиме переменного во времени светового потока. Показано, что фторопласт приводит как к существенному увеличению внешней и внутренней fotocувствительности (более чем на 100 %), так и к уменьшению скорости деградации фотодиодов. Из анализа экспериментальных данных можно сделать вывод, что в сильно допированных инертным полимером органических полупроводниках на основе смесей ZnPc–C70(C60) и индивидуального соединения C70 проявляется новый механизм усиления фотоэлектрического тока.

Ключевые слова: металлофталоцианины, фуллерены, жидкие кристаллы, инертный полимер, тефлон, фотовольтаический эффект, объемный гетеропереход, диод Шоттки.

DOI: 10.18083/LCAppl.2019.4.50

S. G. Yudin¹, V. V. Bodnarchuk^{1,2}, V. V. Lazarev¹, A. I. Smirnova², S. V. Yablonskii¹

**INCREASING OF SENSITIVITY AND LIFETIME OF ORGANIC PHOTODIODES BY DOPING
WITH AN INERT POLYMER: A NEW PHOTOCURRENT AMPLIFICATION MECHANISM**

¹ Institute of crystallography A. V. Shubnikov, FSC «Crystallography and Photonics» RAS
59 Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia. E-mail: yablonskii2005@yandex.ru

*E-mail: lbf@ns.crys.ras.ru

² Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia

The photovoltaic effect in organic films based on zinc phthalocyanine (ZnPc) and fullerenes (C60, C70) doped with an inert polytetrafluoroethylene, Teflon (F4) was studied. The effect of F4 additives on the sensitivity of the photodiode in the mode of time-modulated light flux was found. It is shown that the adding of F4 leads both to a significant increase in sensitivity (> 100 %) and to a decrease in the rate of degradation of photodiodes. Analysis of experimental data revealed that in strongly doped inert polymer organic semiconductors based on mixtures of ZnPc–C70(C60) and the individual compound C70, a new mechanism of photovoltaic current amplification is manifested.

Key words: metallophthalocyanines, fullerenes, liquid crystals, inert polymer, Teflon, photovoltaic effect, bulk heterojunction, Schottky diode.

Введение

Известно, что органические фотодиоды на основе смесей фталоцианинов с фуллеренами, в особенности ZnPc-C60 и ZnPc-C70, хотя и имеют низкую подвижность носителей заряда, тем не менее обладают достаточно высокой внешней амперваттной чувствительностью $S = 2 \times 10^{-1}$ А/Вт в широком спектральном диапазоне от 350 до 800 нм [1–6]. Весьма перспективны для фотоэлектрических приложений фталоцианиновые комплексы, образующие жидкокристаллические фазы. В дископической мезофазе подвижность носителей заряда имеет анизотропный характер и может отличаться на несколько порядков в перпендикулярном и латеральном направлениях к плоскости дискотиков [7, 8].

Общим недостатком фотодиодов на основе фталоцианиновых комплексов является их низкая временная стабильность, недостаточная для практического использования. Как правило, в течение нескольких дней даже при хранении в темноте они практически полностью деградируют. Потеря чувствительности за относительно короткое время имеет место для всех известных в настоящее время фотоэлектрических преобразователей на основе органических материалов. Хорошим результатом считается падение эффективности на 20% после 2000 мин засветки на имитаторе солнечного излучения AM 1,5G = 100 Вт/см² [9, 10]. Различными способами удается замедлить процесс деградации, но коммерчески рентабельный ресурс работы 5000 ч при эффективности более 10 % остается пока недостижимым [11]. Таким образом, именно плохая временная стабильность является узким местом на пути внедрения органических материалов в качестве активных элементов солнечных батарей или фотодетекторов. Выше речь шла о деградации величины стационарного фотоэлектрического тока постоянной амплитуды в условиях постоянного во времени светового потока. В случае же детектирования излучения переменной интенсивности ситуация оказывается намного лучше, так как органический фотопреобразователь остается работоспособным в течение месяцев, потеряв при этом способность генерировать постоянный ток при постоянной засветке [12, 13]. Данная особенность органических преобразователей являлась и является источником многочисленных недоразумений при использовании переменного во времени светового потока для измерения внешней квантовой эффективности (EQE) [14]. В этом случае величина постоянного стационарного тока, измеренного с по-

мощью электрометрического усилителя при освещении образца светом постоянной интенсивности (100 Вт/см²), зачастую не совпадала с величиной тока, полученного из вычисления свертки спектра EQE со спектром имитатора солнечного излучения [15].

Далее речь пойдет о влиянии полимерных добавок на внешнюю и внутреннюю чувствительность фотодиодных структур на основе ZnPc-C60 и ZnPc-C70, измеренную в условиях переменного светового потока. (По определению, внешняя чувствительность фотодиода равна отношению фототока к мощности света, падающего на образец, а внутренняя чувствительность – отношению фототока к мощности света поглощенной образцом.) Известно, что и в случае переменного светового потока органические гетероструктуры также деградируют и их чувствительность значительно уменьшается со временем. Фотоэлектрические преобразователи характеризуются скоростью генерации носителей заряда и скоростью их рекомбинации. Эти процессы конкурируют друг с другом и могут происходить как в объеме образца, так и на поверхности электродов или в узкой интерфейсной области. Скорость генерации носителей заряда критична к морфологии гетероструктуры, в то время как рекомбинационные процессы помимо зависимости от морфологии в значительной степени зависят от специфических процессов в интерфейсной области, связанных с накоплением дефектов [16]. Фотопреобразователи экситонного типа, к которому относятся фотодиоды на основе гетероструктур ZnPc-C60(C70), также критически зависят от морфологии [17] и условий на границе [18]. На морфологию и другие характеристики органических полупроводниковых структур можно воздействовать различными способами, в том числе и внедрением наночастиц [19], а нанесение тонких защитных пленок на поверхность электродов позволяет изменять свойства интерфейса [20].

В работе исследовали влияние химически инертной добавки, фторопласта-4, на фундаментальные характеристики органических гетероструктур, такие как время жизни и фоточувствительность. Показано, что допирование органических фотодиодов фторопластом увеличивало их квантовую эффективность и улучшало временную стабильность. Условия на границе фотодиода изменяли путем нанесения нескольких слоев полимерных мономолекулярных пленок на основе сополимера винилиденафторида с трифторэтиленом П(ВДФ-ТрФЭ) (70/30), что также оказывало сильное влияние на чувствительность фотодиодных структур.

Политетрафторэтилен (F4) – это высокомолекулярное инертное соединение [20]. Фторопласт имеет высокую термостойкость в области температур до +260 °С, хорошие диэлектрические свойства в широком диапазоне частот и температур с шириной запрещенной зоны F4, равной 10,7 эВ. В литературе известны работы по влиянию добавок F4 на морфологию безметалльного фталоцианина H₂Pc, металлофталоцианинов CoPc, VOPc, ZnPc, CuPc, а также фталоцианина кобальта CoPc с частицами золота. Методом электронной микроскопии было показано, что красители в смесях с фторопластом формируют отдельную фазу с размером нанокластеров 5–30 нм в зависимости от концентрации во фторопласте. Оптические спектры фталоцианинов имеют тонкую структуру в области Q-пики. Коротковолновая полоса указывает на наличие агрегатов, а длинноволновая – на неупорядоченную структуру [21–23].

Важное для приложений отношение сигнал/шум фотодиодов в большой степени зависит от величины темнового тока, который, в свою очередь, критичен к концентрации ловушек, дающих основной вклад в темновую проводимость [24]. В данной работе тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость образцов исследовались методами диэлектрической спектроскопии [25].

Методика эксперимента

Органические пленки получали методом термического испарения в вакууме на установке ВУП-4. Вещества испаряли с помощью специального устройства, состоящего из молибденового нагревателя размером 45 × 16 × 7 мм³, и крышки над ним с рядами отверстий диаметром в один мм для исключения влияния воздушных потоков в момент запуска работы форвакуумного насоса. Внутрь нагревателя вставлялись молибденовые контейнеры размером 8 × 8 × 7 мм³, в которые и помещались в нужных соотношениях испаряемые вещества (фталоцианины, фуллерены, фторопласт). Предельные величины вакуума достигались при заполнении ловушки жидким азотом: 6–8 × 10⁻⁶ мм рт. ст. В качестве подложек использовали стеклянные или кварцевые пластины размером 20 × 24 мм² с токопроводящими электродами из ИТО (In₂O₃/SnO₂), площадью 4 × 24 мм². Площадь под электродами равнялась 4 × 4 мм², а толщины образцов варьировались в пределах от 100 до 150 нм. Перед напылением поверхности подло-

жек механически чистили ватным тампоном, смоченным ацетоном либо этиловым спиртом.

Тонкие пленки на основе (ПВДФ-ТрФЭ) для пассивации электрода (ИТО) получали на ленгмюровской ванне оригинальной конструкции [26]. Сополлимер растворяли в циклогексаноне или диметилсульфоксиде в весовой концентрации 1–3 × 10⁻² вес. %. Растворы наносили на рабочую поверхность ленгмюровской ванны с последующим уменьшением площади поверхности подвижным барьером до поверхностного давления 3–4 мН/м. Методом Ленгмюра – Шеффера слои с поверхности воды переносились на твердую подложку (стекло или кварц с покрытием из ИТО). После нанесения пленок последние отжигались в течение часа при температуре 110 °С [27].

В качестве материалов для получения пленок использовали фталоцианин цинка ZnPc (НИОПИК) и фуллерены C₆₀ (*Sigma*), C₇₀ (МГУ). Верхними электродами служили пленки из алюминия марки А-995 толщиной 20–120 нм, полученные в условиях максимального вакуума. Спектры поглощения пленок измерялись на оптоволновом спектрометре *Avantes*. Измерения спектральной чувствительности *S* [А/Вт] проводились с использованием монохроматора ЗМР-3 (ЛОМО). Осветительный блок состоял из галогеновой лампы мощностью 20 Вт, ксеноновой лампы ДКСШ-150, механического модулятора света (обтюратора) и системы кварцевых линз. Электрическая часть установки состояла из блока управления шаговым двигателем для сканирования спектра по длинам волн, блока измерения фотосигнала на основе преобразователя ток-напряжение и измерительного комплекса *Phys-Lab*. Фотоэлектрические измерения проводили с применением метода синхронного детектирования. Интенсивность падающего на образец света модулировали обтюратором с частотой прерывания 70–80 Гц. Измерения при непрерывном освещении проводили на аппаратурно-программном комплексе *ZETLab* (Зеленоград). Программа позволяла записывать спектр в автоматическом режиме. В отдельном эксперименте для исследования кинетики фотоэлектрического отклика образцы органических фотодиодов облучались прямоугольными импульсами света от *GaAs* светодиода ($\lambda = 660$ нм). Импульсы фототока, генерируемые фотодиодом, регистрировались цифровым осциллографом с высоким входным сопротивлением 1 МΩ. В качестве нагрузки использовали сопротивление $R = 91$ кΩ [16].

В качестве эталонного фотоприемника для измерения спектра мощности лампы использовали кремниевый фотодиод ФДУК-2УТ (Санкт-Петербург).

Результаты эксперимента

Пленки фталоцианина ZnPc, F4 и ZnPc-F4

Основной эксперимент по изучению гетероструктур предварялся исследованием характеристик пленок на основе индивидуальных соединений. Так, например, была продемонстрирована возможность напыления фторопластовых пленок. Были получены достаточно совершенные пленки

фторопласта F4 на поверхности стекла (кварца) методом вакуумного напыления. Измерялись спектры пропускания фторопласта F4, что позволило оценить толщину пленок.

Были проведены диэлектрические измерения пленок на основе ZnPc, а также смесовой композиции ZnPc-F4. На рис. 1 показаны частотные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg} \delta = \sigma / \varepsilon \omega$, где ω – угловая частота, $\omega = 2\pi f$, где f – частота приложенного к образцу напряжения). Тангенс угла диэлектрических потерь у пленок на основе ZnPc-F4 оказался почти на порядок меньше, чем для ZnPc.

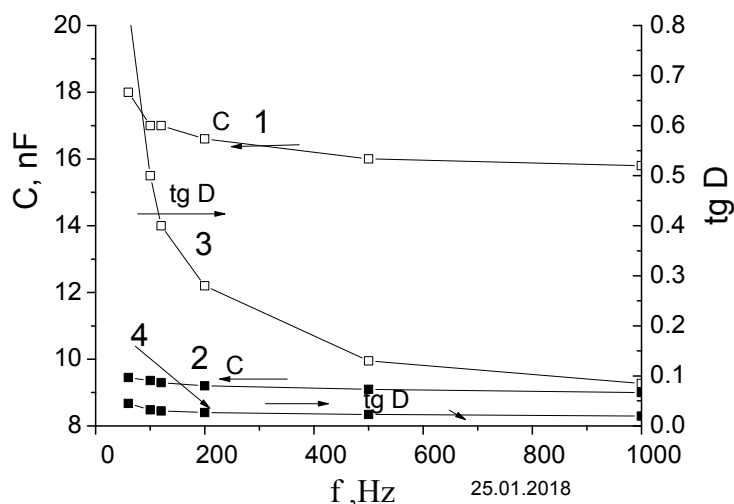


Рис. 1. Частотная зависимость емкости и тангенса угла диэлектрических потерь для ZnPc (кривые 1 и 3) и ZnPc-F4 (кривые 2 и 4)

Fig. 1. Frequency dependence of capacitance and dielectric loss tangent of ZnPc (curves 1 and 3) and ZnPc-F4 (curves 2 and 4)

На рисунке 2 представлен сравнительный анализ внешней спектральной чувствительности S для ZnPc и ZnPc-F4. Для сравнения фотогенерационных качеств материалов, как правило, используют значения внутренней спектральной чувствительности. С учетом различия в поглощении ($\lambda = 700$ нм) $I_{\text{ZnPc-F4}} / I_{\text{ZnPc}} = 1,7$ для образца с фторопластом и без такового, где $I_{\text{ZnPc-F4}}$ и I_{ZnPc} – плотность мощности, поглощаемая в образце с фторо-

пластом и без фторопласта, соответственно. (Интенсивности поглощенного света вычислялись из оптической плотности образцов без учета потерь на отражение). Поскольку $S_{\text{ZnPc-F4}} / S_{\text{ZnPc}} = 1,3$, т. е. существенно меньше, чем различие в поглощенной энергии, то можно сделать вывод, что допирование фторопластом приводит к ухудшению внутренней спектральной чувствительности.

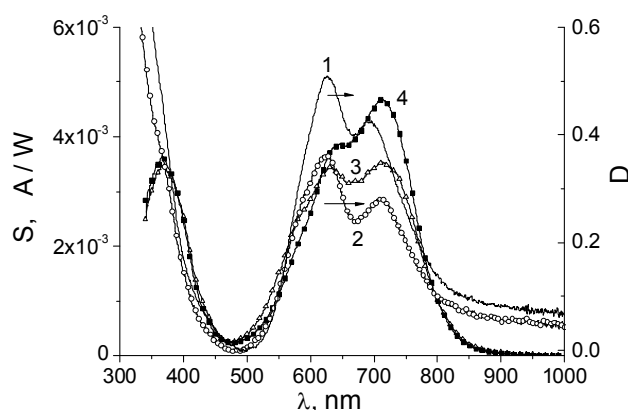


Рис. 2. Спектры поглощения для образцов фталоцианина цинка ZnPc (кривая 1), и ZnPc-F4 (кривая 2) и спектры внешней фоточувствительности ZnPc (кривая 3) и ZnPc-F4 (кривая 4). Весовое соотношение ZnPc / F4 = 0,47

Fig. 2. Absorption spectra of ZnPc (curve 1) and ZnPc-F4 (curve 2); photosensitivity spectra of ZnPc (curve 3) and ZnPc-F4 (curve 4). The weight ratio of ZnPc / F4 = 0,47

Пленки фуллерена C70 и C70-F4

Были получены частотные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь для образцов C70 с фторопластом и без него. Во всех случаях добавление фторопласта приводило к увеличению величины тангенса угла диэлектрических потерь примерно в 1,5 раза, в отличие от пленок фталоцианина цинка ZnPc с фторопластом. Это объясняется более сильным изменением (уменьшением) емкостного тока, чем тока проводимости после внесения F4 в матрицу C70. Поскольку диэлектрическая проницаемость фуллерена почти в два раза больше диэлектрической проницаемости фторопласта, $\epsilon_{C70} = 3,7$, а $\epsilon_{F4} = 2$, то добавка F4 как уменьшает проводимость образца, так и одновременно существенно уменьшает его емкость. В случае ZnPc-F4 низкочастотная емкость практически не изменяется, поскольку $\epsilon_{ZnPc} = \epsilon_{F4} = 2$, в то время как проводимость существенно падает из-за увеличения доли F4.

Для образцов пленок фуллерена C70 и C70-F4 были измерены спектры поглощения и спектры внешней фоточувствительности. На рис. 3 представлены спектры внешней ампер-ваттной фоточувствительности образцов Стекло-ИТО-C70-F4-Al с фторопластом и Стекло-ИТО-C70-Al без него.

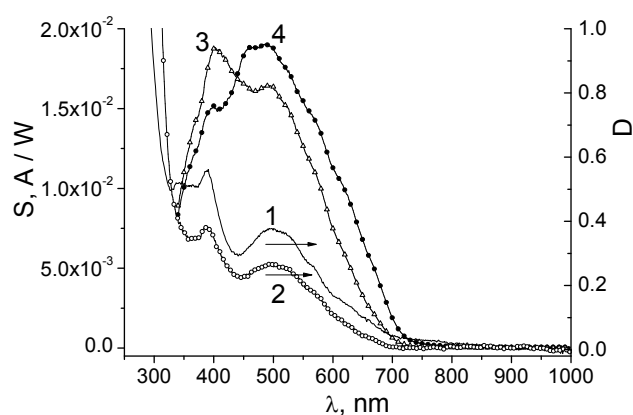


Рис. 3. Спектры поглощения образцов фуллерена C70 (кривая 1) и C70-F4 (кривая 2) и внешней фоточувствительности C70 (кривая 3) и C70-F4 (кривая 4). C70 / F4 = 2

Fig. 3. Absorption spectra of C70 fullerene (curve 1) and C70-F4 (curve 2); photosensitivity spectra of C70 (curve 3) and C70-F4 (curve 4). The weight ratio of C70 / F4 = 2

Весовое соотношение компонентов F4 / C70 = 0,49. Здесь же даны и спектры поглощения для этих образцов. Спектры внешней ампер-ваттной фоточувствительности отличаются по положению максимумов. Небольшое приложение постоянного электрического поля к образцу значительно увеличивало фоточувствительность – от $1,8 \times 10^{-2}$ до 1×10^{-1} А/Вт в широкой области спектра. Образец Стекло-ИТО-C70-F4-Al при смещении $U = +0,67$ В имел чувствительность $S = 1,3 \times 10^{-1}$ А/Вт, что лишь в 2,3 раза меньше чувствительности фотодиода на основе кремния. Интересно, что максимум S для образцов с фторопластом систематически оказывался больше, чем в случае его отсутствия. Так, например, из рис. 3 следует, что образец с фторопластом имеет большую внутреннюю чувствительность во всем спектральном интервале, чем образец без такового. Так, например, для локального максимума при $\lambda = 500$ нм имеем $I_{C70-F4} / I_{C70} = 0,73$, а $S_{C70-F4} / S_{C70} = 1,52$. Увеличение внешней фоточувствительности можно связать с увеличением площади интерфейса между различными объемными фазами. Весьма вероятно, что именно появление новых развитых поверхностей раздела фаз C70-F4, способствует разрушению экситонных состояний и, следовательно, увеличению скорости генерации носителей заряда.

Заметим, что добавка большого количества инертного диэлектрика ($F4 / C70 = 0,49$) априори должна ухудшать транспортные свойства (электрическое сопротивление) системы. Но поскольку фототок в допированной системе значительно возрос, то увеличение скорости генерации свободных электрон-дырочных пар являлось естественным объяснением, снимающим данное противоречие. Следует отметить, что транспортные свойства допированных образцов в принципе могут и улучшаться, например, вследствие увеличения степени кристалличности полупроводниковых областей в области контакта с полупроводником.

Пленки ZnPc-C70 и ZnPc-C70-F4

Для C70 и C70-F4 были проведены измерения частотных зависимостей емкости и тангенса угла диэлектрических потерь в пленках смесей этих соединений. Добавка фторопласта к ZnPc-C70 приводила к уменьшению тангенса угла в 1,4–1,9 раза, что по абсолютной величине тангенса угла диэлектрических потерь соответствовало промежуточным значениям между пленками (ZnPc-F4) и (C70-F4).

На рисунке 4 представлены спектры внешней ампер-ваттной фоточувствительности для ZnPc-C70 и ZnPc-C70-F4.

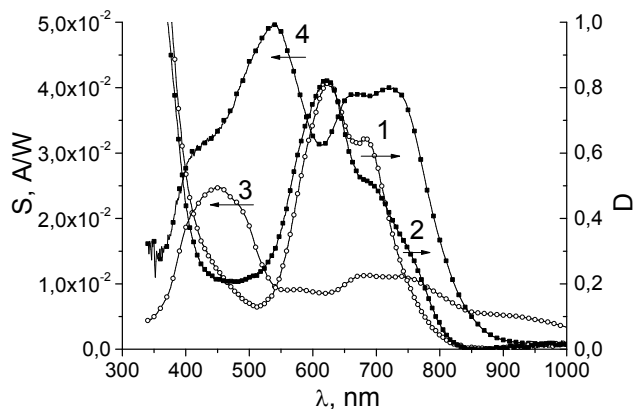


Рис. 4. Спектры оптической плотности ZnPc-C70 при весовом соотношении ZnPc / C70 = 1,74 (кривая 1) и для ZnPc-C70-F4, ZnPc / C70 = 1,99, ZnPc / F4 = 0,99, C70 / F4 = 0,495 (кривая 2). Кривые 3 и 4 соответствуют внешней спектральной фоточувствительности ZnPc-C70 и ZnPc-C70-F4 соответственно

Fig. 4. Optical density spectra of ZnPc-C70 with the weight ratio ZnPc / C70 = 1,74 (curve 1) and for ZnPc-C70-F4, ZnPc / C70 = 1,99, ZnPc / F4 = 0,99, C70 / F4 = 0,495 (curve 2). Curves 3 and 4 correspond to the spectral photo-sensitivity of ZnPc-C70 and ZnPc-C70-F4, respectively

Максимум фоточувствительности у образца $S = 2,4 \cdot 10^{-2}$ А/Вт лежит в области спектра $\lambda = 450$ нм, характерного для спектра поглощения фуллерена C70. Фоточувствительность образца с фторопластом в максимуме его чувствительности $S = 5 \cdot 10^{-2}$ А/Вт приходится на область спектра $\lambda = 540$ нм, при этом в 5 раз выше, чем у образца без фторопласта. Введение фторопласта приводит к видимым спектральным изменениям, интерпретация которых в настоящее время не совсем понятна.

На рисунке 5 показаны результаты импульсных исследований ZnPc-C70 и ZnPc-C70-F4 для свежеприготовленных образцов (кривые 1 и 2). Как и в случае, показанном на рис. 4, добавка фторопласта существенно увеличивает внешнюю чувствительность органического фотодиода (на 38 %), хотя и не сохраняет его способность генерировать постоянный ток, так как после 12-часовой выдержки образцов в темноте при нормальной температуре и давлении стационарный постоянный ток равнялся нулю. Примечательно, что для случая объемного гетероперехода рис. 4 (кривая 4) допирование фторопластом приводит к увеличению как внешней, так и внутренней фоточувствительности. (Обе характеристики меняются симбатно, так как оптические плотности допированного и недопированного образцов практически совпадают, рис. 4). Для индивидуальных соединений в геометрии диодов Шоттки, рис. 2 (кривая 4) и рис. 3 (кривая 4) допирование F4 как увеличивает внутреннюю чувствительность, так и, наоборот, уменьшает. Для свежеприготовленных образцов ZnPc-C70 увеличение внутренней фоточувствительности после допирования фторопластом составило более 100 %, а для случая диодов Шоттки на основе ZnPc допирование F4 привело к уменьшению внутренней фоточувствительности, в то время как для C70 – к ее увеличению. Для объяснение такого различия, вероятно, связанного с различием в морфологии допированных структур, необходимы дополнительные исследования с привлечением методов электронной микроскопии. Можно лишь высказать предположение, что уменьшение внутренней чувствительности в структуре ZnPc-F4, по-видимому, связано с низкой полидисперсностью фазы ZnPc в F4. Так, например, в [21] сообщается, что размеры областей фазы ZnPc в F4 достигают размера 30 нм, что сопоставимо с толщиной активного слоя исследуемой структуры ~ 100 нм. Для случая объемного

гетероперехода (рис. 4) существует также вариант объяснения значительного возрастания внешней и внутренней чувствительности фотодиода, допированного фторопластом, если предположить, что наличие фторопласта в объеме полупроводника влияет на протяженность донорно-акцепторной поверхности раздела фаз.

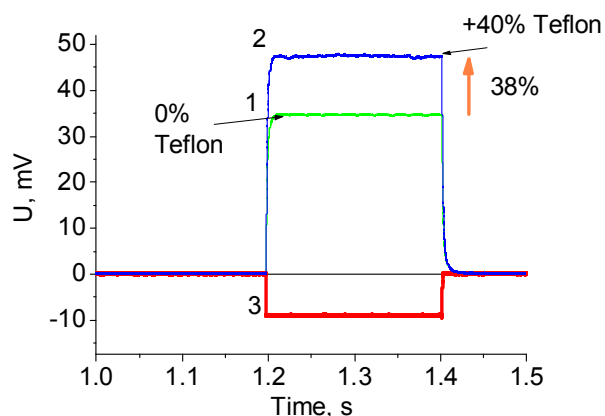


Рис. 5. Фото-напряжение U , на нагрузочном сопротивлении $R_L = 91 \text{ k}\Omega$. Кривая 1 (зеленый) ZnPc-C60, ZnPc / C60 = 2,9; Кривая 2 (синий) ZnPc-C60-F4, ZnPc / C60 = 2,85, ZnPc / F4 = 1,82, C60 / F4 = 0,64; Кривая 3 (красный). Импульс света, $\lambda = 660 \text{ nm}$, $P = 15 \text{ }\mu\text{Вт}$, $\tau = 0,2 \text{ с}$. Измерения проводили сразу же после приготовления образцов

Fig. 5. Photo-voltage U , at the load resistance $R_L = 91 \text{ k}\Omega$. Curve 1 (green) ZnPc-C60, ZnPc / C60 = 2,9; Curve 2 (blue) ZnPc-C60-F4, ZnPc / C60 = 2,85, ZnPc / F4 = 1,82, C60 / F4 = 0,64; Curve 3 (red). Light pulse, $\lambda = 660 \text{ nm}$, $P = 15 \text{ }\mu\text{W}$, $\tau = 0,2 \text{ s}$. Measurements were carried out immediately after sample preparation

На рисунке 6 представлены спектры внешней фоточувствительности свежеприготовленного образца ZnPc-C70-F4 при постоянной засветке и при модуляции светового потока с частотой 80 Гц. Спектры с хорошей точностью совпадают. Так, в характерных максимумах имеем $S(650 \text{ nm}) = 9 \cdot 10^{-2} \text{ A/Вт}$ и $S(500 \text{ nm}) = 1 \cdot 10^{-1} \text{ A/Вт}$ для обоих методов измерения. Следует отметить, что для деградированного образца фотоэлектрический сигнал при постоянной засветке не удавалось выделить из шумов во всем исследованном спектральном интервале.

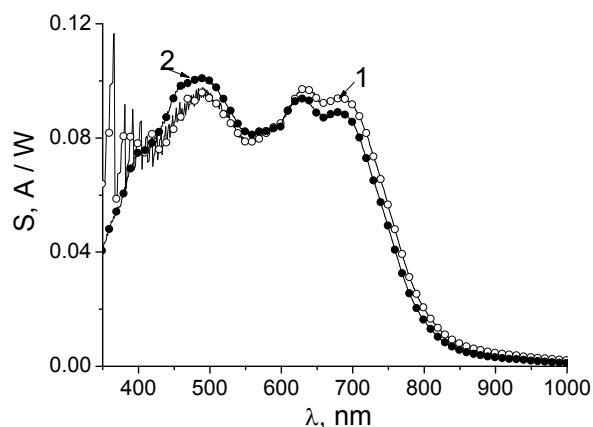


Рис. 6. Спектры фоточувствительности свежеприготовленных образцов ZnPc-C70-F4, при весовом соотношении ZnPc / C70 = 0,84 при постоянной (кривая 1) и переменной интенсивности света, $f = 80 \text{ Гц}$ (кривая 2)

Fig. 6. Photosensitivity spectra of freshly prepared ZnPc-C70-F4 samples, with a weight ratio of ZnPc / C70 = 0,84 at a constant (curve 1) and variable light intensity, $f = 80 \text{ Hz}$ (curve 2)

На рисунке 7 показаны спектры внешней фоточувствительности образцов на основе ZnPc-C70 и ZnPc-C70-F4 с электродами из ИТО, покрытыми лентгмюровскими слоями разной толщины. В этом случае при стационарной засветке установившийся ток был практически равен нулю, поскольку электрод блокировался диэлектриком. Таким образом, в эксперименте даже в случае свежеприготовленных образцов регистрировали лишь переходный ток [28]. Как ни странно, более толстый блокирующий слой полимера обеспечил в образце без F4 максимальную внешнюю фоточувствительность, бо́льшую, чем в образце, допированном F4, но имеющем более тонкий блокирующий слой. Показаны результаты для свежеприготовленных образцов и через 70 суток выдержки в темноте. Видно, что у образца с фторопластом, кривые 2 и 4, сигнал упал в 2,5–3 раза, в то время как без фторопласта, кривые 1 и 3, уменьшился в 6 раз.

На этом же рисунке на вставке показана деградация образцов ZnPc-C70 и ZnPc-C70-F4 с соотношениями ZnPc/C70 = 2,1 без фторопласта F4 и ZnPc/C70 = 2,33, ZnPc/F4 = 0,64, C70/F4 = 0,27 с фторопластом F4. Из графика следует, что

внешняя фоточувствительность образца без фторопласта уменьшилась в 20 раз по сравнению с образцом с фторопластом. Эти эксперименты также убедительно показывают, что пассивация электродов лентгмюровскими слоями ни в коей

мере не препятствует деградации образцов, хотя и пассивация может способствовать усилению фотосигнала в режиме регистрации переменного светового потока [28].

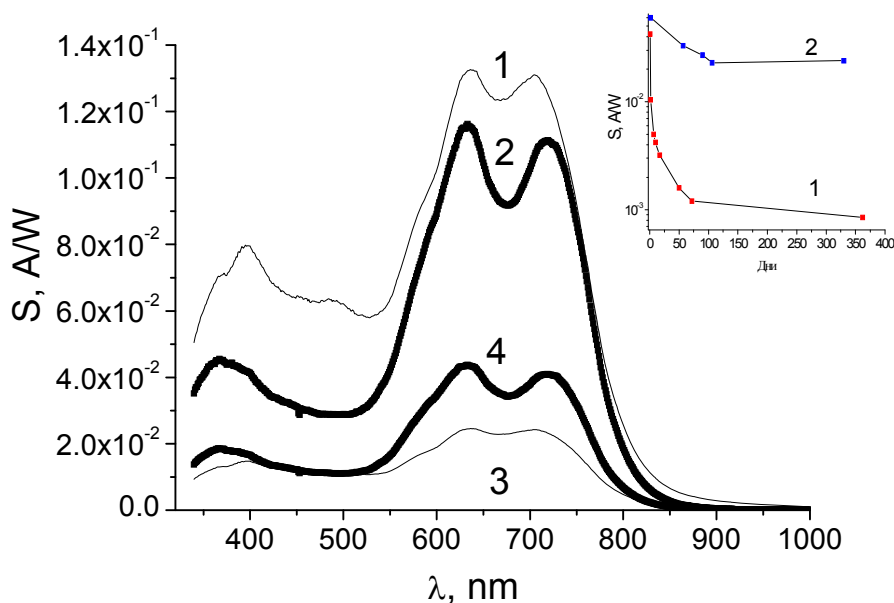


Рис. 7. Спектры внешней фоточувствительности свежеприготовленных образцов следующей конструкции и состава: Стекло-ITO-3 слоя ПВДФ-Тр-ФЭ (70/30)-ZnPc-C70-Al (кривая 1) и Стекло-ITO-2 слоя ПВДФ-Тр-ФЭ (70/30)-ZnPc-C70-F4-Al (кривая 2). Те же образцы через 70 суток (кривые 3 и 4 соответственно).

На вставке показана временная деградация образцов: Стекло-ITO-ZnPc-C70-Al (кривая 1); ZnPc/C70 = 2,1 и Стекло-ITO-ZnPc-C70-F4-Al, ZnPc/C70 = 2,33, ZnPc/F4 = 0,64, C70/F4 = 0,27 (кривая 2)

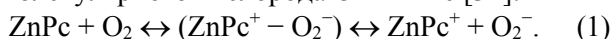
Fig. 7. Photosensitivity spectra of freshly prepared samples of the following design and composition: Glass-ITO-3 layers of PVDF-Tr-FE (70/30)-ZnPc-C70-Al (curve 1) and Glass-ITO-2 layers of PVDF-Tr-FE (70/30)-ZnPc-C70-F4-Al (curve 2). The same samples after 70 days (curves 3 and 4, respectively).

The inset shows the temporary degradation of the samples: Glass-ITO-ZnPc-C70-Al (curve 1); ZnPc / C70 = 2,1 and Glass-ITO-ZnPc-C70-F4-Al, ZnPc / C70 = 2,33, ZnPc / F4 = 0,64, C70 / F4 = 0,27 (curve 2)

Интересно, что воздействие постоянного внешнего напряжения на образец приводило к росту сигнала при положительном знаке потенциала (+ на Al электроде при заземленном электроде ITO), и, наоборот, к уменьшению сигнала, при отрицательном потенциале (– на Al электроде). При приложении напряжения, увеличивающего положительный потенциал Al электрода, фотоэлектрический отклик увеличивался почти на порядок, причем максимум чувствительности сдвигался в область 400 нм. Аналогичное поведение спектра

чувствительности при воздействии постоянного внешнего напряжения имело место также и для образцов без фторопласта. Отметим, что в неорганических фотодиодах фототок практически не зависит от приложенного обратного смещения, так как при увеличении обратного смещения пропорционально возрастает и область обеднения, имеющая большое омическое сопротивление, что и компенсирует увеличение напряжения на фотодиоде. Исключением является лишь пример усиления фототока в лавинных неорганических фотодиодах [29, 30].

Такое поведение органических полупроводников можно объяснить влиянием внешнего поля на импеданс пространственно-локализованных областей вблизи электродов, а также увеличением скорости генерации свободных электрон-дырочных пар. Внешнее электрическое поле изменяет распределение электрического поля внутри полупроводника, увеличивая либо уменьшая размеры пассивных интерфейсных слоев и, соответственно, уменьшая либо увеличивая размеры активной области полупроводника [16]. Воздействием постоянного напряжения на деградированные образцы иногда удавалось также восстановить величину первоначального фотоотклика, какую регистрировали в случае свежеприготовленного образца [6]. Для объяснения данного явления можно привлечь результаты работы [31] о существовании в ZnPc вблизи поверхности комплексов с переносом заряда молекулярного кислорода O_2 и ZnPc [32]:



Естественно предположить, что накопившиеся со временем ловушки на основе комплексов с переносом заряда могут быть разрушены в сильном постоянном электрическом поле, сдвигая уравнение равновесия (1) вправо. Образовавшиеся ионы нейтрализованы либо на электродах, вследствие ионной проводимости, либо непосредственно в объеме полупроводника. В работе [16] вводится концепция так называемого пассивного интерфейсного слоя, связанного с образованием двойного электрического слоя вблизи поверхности электродов с направлением внутреннего поля противоположным полю контактной разности потенциалов. Такие двойные слои в общем случае играют отрицательную роль, подавляя способность фотопреобразователей генерировать постоянный ток. Весьма вероятно, что именно всеобщая способность металлофталоцианинов к образованию комплексов с переносом зарядов и является одной из причин катастрофического старения органических солнечных батарей на их основе.

Одним из основных недостатков фотодетекторов на основе фталоцианиновых комплексов является низкая подвижность носителей заряда. Подвижность увеличивается на несколько порядков, если использовать колончатые жидкокристаллические фазы [33]. О допировании жидкокристаллических колончатых фаз инертным полимером будет сообщено в последующих работах.

В заключение нами показано, что достаточно большие количества инертного полимера, распределенные в сравнимых по массе компонентах органического полупроводника, позволяют существенно повысить как время его жизни, так и фоточувствительность. Такое поведение мы связываем с влиянием границы раздела инертный полимер/фаза полупроводника на скорость генерации свободных электрон-дырочных пар. Вероятно, в органических полупроводниках существуют эффективные механизмы разрушения экситонного состояния, отличные от общеизвестного механизма сверхбыстрого перехода электрона на границе раздела фаз донора и акцептора [34].

Следует отметить также, что хотя в настоящее время и не существует универсального метода для исследования параметров ловушек [35], тем не менее, становится совершенно ясно, что для решения проблемы быстрой деградации органических фотополупроводников требуется более ясное понимание природы ловушек, т. е. понимание их конкретного физического устройства на атомно-молекулярном уровне.

Выводы

1. Разработана методика допирования ZnPc, C70, ZnPc-C70 фторопластом-4.
2. Проведены спектральные исследования оптического поглощения и чувствительности органических фотодиодов на основе тонких органических вакуумно-напыленных пленок из индивидуальных соединений и смесевых комбинаций: F4, ZnPc, ZnPc-F4, C70, C70-F4, ZnPc-C70, ZnPc-C70-F4, а также ZnPc-C60, ZnPc-C60-F4.
3. Показано, что внешняя фоточувствительность S гетероструктур ZnPc-C70 с фторопластом уменьшается в течение 70 суток в 3 раза, в то время как без фторопласта более чем в 6 раз. Фоточувствительность S деградированных образцов ZnPc-C70-F4 может быть восстановлена путем воздействия постоянным электрическим напряжением определенной полярности.
4. Добавление фторопласта в гетероструктуру ZnPc-C70 приводит как к существенному увеличению внешней и внутренней чувствительности ($> 100\%$), так и к уменьшению скорости деградации органических фотодиодов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках проведения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEF162119X0035). Смирнова А.И. и Боднарчук В.В. благодарят за финансовую поддержку грант Минобрнауки РФ (№ 16.1037.2017/4.6) для ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет».

Список литературы / References

1. Suemori K., Miyata T., Yokoyama T., Hiramoto M. Three-layered organic solar cells incorporating a nanostructure-optimized phthalocyanine: fullerene co-deposited interlayer. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 063509. DOI: 10.1063/1.1863451.
2. Roth F., Lupulescu C., Arion T., Darlatt E., Gottwald A., Eberhardt W. Electronic properties and morphology of Cu-phthalocyanine—C60 composite mixtures. *Appl. Phys.*, 2014, **115**, 033705. DOI: 10.1063/1.4861886.
3. Milichko V.A., Shalin A.S., Mukhin I.S. Solar photovoltaics: current state and trends. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, 2016, **186** (8), 801–852. DOI: 10.3367/UFNr.2016.02.037703.
4. Парашук Д. Ю., Кокорин А. И. Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии // *Рос. хим. журн.* 2008. Т. 52, № 6. С. 107–117. [Paraschuk D.Yu., Kokorin A.I. Modern photovoltaic and photochemical methods for converting solar energy. *Ros. Chem. Journal*, 2008, **52** (6), 107–117 (in Russ.)].
5. Yuhki Terao, Hiroyuki Sasabe, Chihaya Adachi. Correlation of hole mobility, exciton diffusion length, and solar cell characteristics in phthalocyanine/fullerene organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 103515. DOI: 10.1063/1.2711525.
6. Лазарев В. В., Блинов Л. М., Юдин С. Г., Палто С. П. Деградация и восстановление внешней квантовой эффективности органической фотовольтаической структуры // *Кристаллография*. 2017. Т. 62, № 2. С. 300–304. [Lazarev V.V., Blinov L.M., Yudin S.G., Palto S.P. Degradation and restoration of external quantum efficiency of an organic photovoltaic structure. *Crystallography*, 2017, **62** (2), 300–304. DOI: 10.7868/S0023476117020151].
7. Fujikake H., Murashige T., Sugibayashi M., Ohta K. Time-of-flight analysis of charge mobility in a Cu-phthalocyanine-based discotic liquid crystal semiconductor. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85** (16), 3474–3476. DOI: 10.1063/1.1805178.
8. Deibel C., Janssen D., Heremans P., De Cupere V., Geerts Y., Benkhedir M.L., Adriaenssens G.J. Charge transport properties of a metal-free phthalocyanine discotic liquid crystal. *Org. Electr.*, 2006, **7** (6), 495–499. DOI: 10.1016/j.orgel.2006.07.002.
9. Li S., Ye L., Zhao W., Yan H., Yang B., Liu D., Hou J. A Wide Band Gap Polymer with a Deep Highest Occupied Molecular Orbital Level Enables 14.2 % Efficiency in Polymer Solar Cells. *Am. Chem. Soc.*, 2018, **140** (23), 7159–7167. DOI: 10.1021/jacs.8b02695.
10. Zhang S., Ye L., Hou J. Breaking the 10 % Efficiency Barrier in Organic Photovoltaics: Morphology and Device Optimization of Well-Known PBDTTT Polymers. *Adv. Energ. Mater.*, 2016, **6** (11), 1502529. DOI: 10.1002/aenm.201502529.
11. Ali F., Sharma A., Tiwari J.P., Chand S. Extended interface layer concept for higher stability and improvement of life time in bulk heterojunction solar cells. *AIP Adv.*, 2015, **5** (2), 027108. DOI: 10.1063/1.4907986.
12. Hu X., Iwasaki L., Suizu A., Yoshikawa R., Awaga H., Ito K. Highly efficient alternating photocurrent from interactive organic–radical dimers: A novel light-harvesting mechanism for optoelectronic conversion. *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **484** (4–6), 177–180. DOI: 10.1016/j.cplett.2009.11.013.
13. Dalglish S., Matsushita M.M., Hu L., Li B., Yoshikawa H., Awaga K. Utilizing Photocurrent Transients for Dithiolenes-Based Photodetection: Stepwise Improvements at Communications Relevant Wavelengths. *Am. Chem. Soc.*, 2012, **134** (30), 12742–12750. DOI: 10.1021/ja304228c.
14. Peumans P., Forrest S.R. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79** (1), 126–128. DOI: 10.1063/1.1384001.
15. Peumans P., Forrest S.R. Erratum: Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80** (2), 338–338. DOI: 10.1063/1.1432440.
16. Яблонский С. В., Боднарчук В. В., Юдин С. Г. Нелинейная электрическая модель переходного фотоэлектрического тока в органическом фотодиоде // *ЖЭТФ*. 2020. Т. 157, № 1. [Yablonsky S.V., Bodnarчук V.V., Yudin S.G. Nonlinear electric model of transient photoelectric current in an organic photodiode. *JETP*, 2020, **157** (1). (in Russ.) принята к печати].
17. Pfuertner S., Meiss J., Petrich A., Riede M., Leo K. Thick C60:ZnPc bulk heterojunction solar cells with improved performance by film deposition on heated substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94** (25), 253303. DOI: 10.1063/1.3154554.
18. Wang Q., Wu W., Chen J., Chu G., Ma K., Zou H. Novel synthesis of ZnPc/TiO₂ composite particles and carbon dioxide photo-catalytic reduction efficiency study under simulated solar radiation condition. *Coll. Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, **409**, 118–125. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.06.010.

19. Siebert-Henze E., Lyssenko V.G., Fischer J., Tietze M., Brueckner R., Schwarze M., Leo K. Built-in voltage of organic bulk heterojunction p-i-n solar cells measured by electroabsorption spectroscopy. *AIP Adv.*, 2014, **4** (4), 047134-1–047134-10. DOI: 10.1063/1.4873597.
20. Фторполимеры. Свойства и применение. Киров : Дом печати «Вятка», 2006. [Fluoropolymers. Properties and application. Kirov : Publishing «Vyatka», 2006 (in Russ.)].
21. Gritsenko K.P., Krasovsky A.M. Thin-Film Deposition of Polymers by Vacuum Degradation. *Chem. Rev.*, 2003, **103** (9), 3607–3649.
22. Gritsenko K.P., Dimitriev O.P., Kislyk V.V., Getsko O.M., Schrader S., Brehmer L. Dye-fluoropolymer nanocomposite film deposition in vacuum. *Coll. and Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, **198–200**, 625–632. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)00977-3.
23. Гриценко К.П. Пленки политетрафторэтилена, нанесенные испарением в вакууме: механизм роста, свойства, применение // *Рос. хим. журн.* 2008. Т. 52, № 3. С. 112–123. [Gritsenko K.P. Films of polytetrafluoroethylene deposited by evaporation in a vacuum: growth mechanism, properties, application. *Ros. chem. zhurn.* 2008, **52** (3), 112–123 (in Russ.)].
24. Fallahpour A.H., Kienitz S., Lugli P. Origin of Dark Current and Detailed Description of Organic Photodiode Operation Under Different Illumination Intensities. *Transactions on Electron Devices. IEEE*, 2017, **64** (6), 2649–2654. DOI: 10.1109/ted.2017.2696478.
25. Xu L., Lee Y.-J., Hsu J.W.P. Charge collection in bulk heterojunction organic photovoltaic devices: An impedance spectroscopy study. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **105** (12), 123904. DOI: 10.1063/1.4896633.
26. Yudin S.G., Palto S.P., Khavrichiev V.A., Mironenko S.V., Barnik M.I. Equipment for the preparation of polar and heterogeneous Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films*, 1992, **210/211**, 46–47. DOI: 10.1016/0040-6090(92)90164-7.
27. Bune A.V., Fridkin V.M., Ducharme Stephen, Blinov L.M., Palto S.P., Sorokin A.V., Yudin S.G., Zlatkin A. Two-dimensional ferroelectric films. *Nature*, 1989, **391**, 874–877. DOI: 10.1038/36069.
28. Яблонский С. В., Боднарчук В. В., Юдин С. Г., Казак А. В. Гигантский фотовольтаический ток в структурах на основе полимерных и низкомолекулярных полупроводниковых материалов // *Сборник материалов Междунар. конф. «Физические свойства материалов и дисперсных сред для элементов информационных систем, нанoeлектронных приборов и экологических технологий»*. 2018. С. 43–45. [Yablonsky S.V., Bodnarchuk V.V., Yudin S.G., Kazak A.V. Giant photovoltaic current in structures based on polymer and low molecular semiconductor materials. *International conference «Physical properties of materials and dispersed substrate for elements of information systems, nanoelectronic devices and environmentally friendly technologies»*, 2018, 43–45 (in Russ.)].
29. Зи С. М. Физика полупроводниковых приборов. М. : Мир, 1984. Т. 1. 456 с. [Zi S.M. Physics of semiconductor devices. M. : Mir, 1984, **1**, 456 (in Russ.)].
30. Campbell J.C. Recent Advances in Telecommunications Avalanche Photodiodes. *Lightwave Techn.*, 2007, **25** (1), 109–121. DOI: 10.1109/jlt.2006.88848.
31. Kerp H.R., Westerduin K.T., van Veen A.T., van Faassen E.E. Quantification and effects of molecular oxygen and water in zinc phthalocyanine layers. *Mater. Res.*, 2001, **16** (2), 503–511. DOI: 10.1557/jmr.2001.0073.
32. Simon J., Andre J., Lehn J.M., Rees Ch.W. Metallophthalocyanines. *Molecular Semiconductors* / by eds. J.M. Lehn, Ch.W. Rees. Berlin : Springer-Verlag, 1985, Ch. III, 73–149. DOI: 10.1007/978-3-642-70012-5.
33. Жидкие кристаллы : Дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с. [Liquid crystals: Discotic mesogens / by ed. N.V. Usol'tseva. Ivanovo : IvSU, 2004, 546 p. (in Russ.)].
34. Huang Y., Kramer E.J., Heeger A.J., Bazan G.C. Bulk Heterojunction Solar Cells: Morphology and Performance Relationships. *Chem. Rev.*, 2014, **114** (14), 7006–7043. DOI: 10.1021/cr400353v.
35. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М. : Мир, 1985. Т. 2. 457 с. [Pope M., Swenberg C. Electronic processes in organic crystals and polymers. 2 edition. Oxford University Press, 1999, 1360 p.].

Поступила в редакцию 1.10.2019 г.
Received 1 October 2019