

## ЭЛЕКТРОПОГЛОЩЕНИЕ И ВСТРЕЧНЫЕ ВСТРОЕННЫЕ ПОЛЯ В ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ

© 2013 г. Л. М. Блинов, В. В. Лазарев, С. Г. Юдин

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: lev39blinov@gmail.com

Поступила в редакцию 03.04.2013 г.

С помощью усовершенствованного спектрального метода электропоглощения исследованы направления и интенсивности локальных электрических полей, спонтанно встроенных в органические наноразмерные структуры типа диодов Шоттки, ИТО–CuPc–Al и ИТО–C<sub>60</sub>–Al (ИТО – окись индия с оловом), с донорными и акцепторными слоями фталоцианина меди (CuPc) и фуллерена (C<sub>60</sub>). Установлено, что в отсутствие внешнего поля и освещения в объеме этих индивидуальных структур встроенные поля направлены по-разному, т.е. от Al к ИТО в случае CuPc и от ИТО к Al в случае C<sub>60</sub>. В наиболее исследованной фотовольтаической гетероструктуре ИТО–CuPc–C<sub>60</sub>–Al одновременно существуют сильные встроенные поля в слоях CuPc и C<sub>60</sub>, напряженность которых составляет примерно 15 и –22 В/мкм соответственно. При этом на границах донора с акцептором возникает большой (порядка 10<sup>–3</sup> Кл/м<sup>2</sup>) положительный пространственный заряд, а поля, направленные навстречу друг другу, могут приводить как к повышению, так и снижению эффективности преобразователей световой энергии в электрическую в зависимости от параметров гетероструктуры.

DOI: 10.7868/S0023476113060064

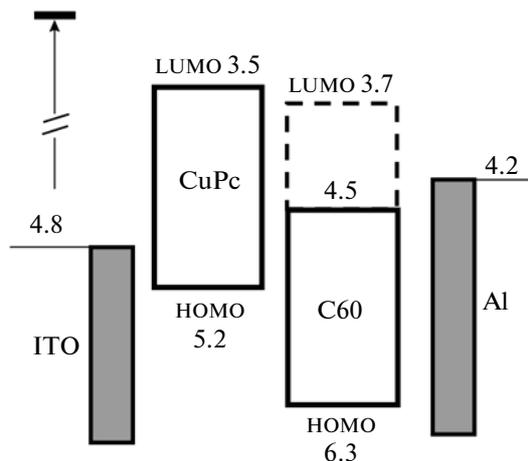
### ВВЕДЕНИЕ

Большое значение имеет преобразование света в электричество и наоборот. Эти процессы наблюдаются в фотодетекторах, светодиодах и преобразователях солнечной энергии. Эффективность последних достигает 30% для арсенида галлия и почти 10% для органических материалов, но названные цифры не удовлетворяют экономическим критериям. Отметим, что органические материалы много дешевле неорганических и обладают некоторыми преимуществами, в частности легкостью, гибкостью и возможностью использования печатных технологий. Хотя над улучшением их качества работают [1–3], глубокого понимания физики процессов, происходящих в многослойных органических гетероструктурах, пока нет. Одной из серьезных проблем является определение встроенного в структуру (внутреннего) поля, спонтанно образующегося в несимметричных гетероструктурах с электродами, имеющими различную работу выхода электронов. Именно встроенное поле ответственно за распад экситонов после светового возбуждения и последующий дрейф свободных носителей заряда к электродам.

Иногда встроенное поле  $E_b$  измеряют путем его компенсации внешним постоянным напряжением  $U_c \approx dE_b$ , где  $d$  – толщина всей структуры между электродами. При этом нужно делать поправки на дополнительное поле, вызванное индуцированным током [4], и учитывать, что пробное

постоянное напряжение может заметно уменьшиться в приэлектродных слоях полупроводника. Только спектральным методом электропоглощения можно получить информацию о поле  $E_b(z)$  вдоль нормали  $z$  к гетероструктуре [5]. Этот метод был успешно применен 40 лет назад [6] для изучения процессов переноса заряда в тонких органических пленках, а затем развит для исследования пленочных гетероструктур [7–9], в частности с сегнетоэлектрическими элементами [9].

Главное достоинство метода электропоглощения – это возможность одновременного наблюдения сигнала с низким уровнем шума в широком диапазоне длин волн на частотах  $1\omega$  и  $2\omega$  приложенного к образцу поля  $E_m \sin \omega t$ . Именно сравнение спектров на двух частотах позволяет найти величину и направление встроенного поля в отдельных элементах гетероструктуры. При этом нет необходимости применять освещение или прилагать постоянное напряжение к образцам, что могло бы нарушить это поле. В настоящей работе исследовался упрощенный вариант одного из известных преобразователей излучения [2] на основе слоя фталоцианина меди CuPc (донора) и слоя фуллерена C<sub>60</sub> (акцептора), помещенных соответственно между (In<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ИТО) и Al электродами (рис. 1). Наиболее важным и неожиданным результатом оказалось наблюдение встроенного в структуру поля, имеющего противоположное направление в слое донора по отношению к такому

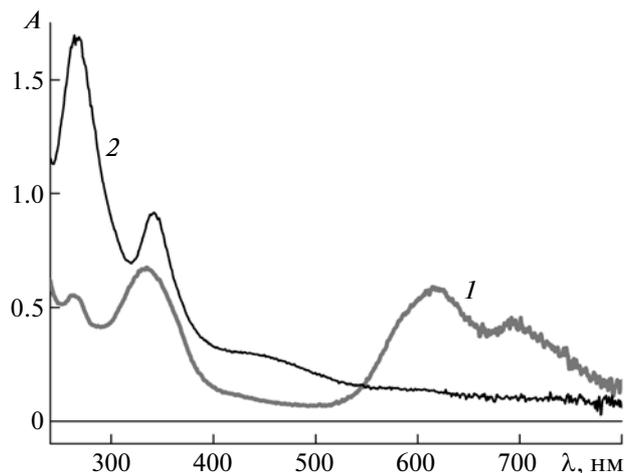


**Рис. 1.** Диаграмма работ выхода индивидуальных элементов [10, 11] исследуемой гетероструктуры. Для CuPc ширина запрещенной зоны между НОМО и ЛУМО равна 1.7 эВ, а в случае C<sub>60</sub> слабо разрешенные по симметрии состояния снижают ширину запрещенной зоны C<sub>60</sub> с 2.6 до 1.8 эВ [12]. Цифры на рисунках означают отрицательные значения энергии электрона в электронвольтах.

полю в слое акцептора. Этот результат имеет значение для дальнейших экспериментов с фотовольтаическими, донорно-акцепторными гетероструктурами, поскольку встречные поля вызывают встречные токи, повышают или снижают эффективность преобразования света в электричество.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Образцы.** В настоящей работе исследовались три образца. Образцы 1 и 2 содержали только индивидуальные компоненты (CuPc и C<sub>60</sub> соответственно), каждый с парой электродов из ITO и Al. Образец 3 представлял собой гетероструктуру ITO–CuPc–C<sub>60</sub>–Al, все элементы которой показаны на рис. 1. Практически прозрачный слой ITO и тонкий слой Al частично пропускают свет, что позволяет использовать метод электропоглощения. При освещении структуры ITO–CuPc–C<sub>60</sub>–Al возбужденные светом экситоны разваливаются встроенным полем на границе донора и акцептора, и свободные электроны движутся к Al по низшей, не занятой электронами орбитали (ЛУМО) фуллерена C<sub>60</sub>, а дырки – к ITO по высшей занятой орбитали (НОМО) фталоцианина меди [10]. В данной гетероструктуре нет дополнительных приэлектродных слоев, обеспечивающих более легкое прохождение электронов и дырок через контактные барьеры. Их отсутствие наряду с частичной прозрачностью слоя Al снижает эффективность преобразования энергии в несколько раз по сравнению с типичными преобразователями энергии, но при этом спектральные исследова-



**Рис. 2.** Спектры оптической плотности пленочных образцов индивидуальных соединений CuPc толщиной 55 нм (1) и C<sub>60</sub> толщиной 70 нм (2).

ования напрямую выявляют встроенные поля в слоях донора и акцептора.

Все образцы приготовлены на кварцевых подложках с проводящими слоями ITO (прозрачными в области длин волн  $\lambda = 300\text{--}1000$  нм), вытравленными в виде полосок шириной 4 мм. Вначале на образцы 1 и 3 в вакуумной камере (давление  $3 \times 10^{-3}$  Па) одновременно напылялся слой CuPc. Далее на образцы 2 и 3 одновременно напылялся слой C<sub>60</sub>. В конце на все три образца напылялся полупрозрачный слой Al в виде трех полосок шириной 4 мм, перпендикулярных полоскам ITO. Таким образом, на каждой подложке получалось по три эквивалентных площадки размером около 16 мм<sup>2</sup>, к которым индием припаивались проводочки для подключения к источнику переменного напряжения. Толщины слоев индивидуальных соединений ( $55 \pm 5$  нм для CuPc и  $70 \pm 5$  нм для C<sub>60</sub>), а также гетероструктуры (125 нм) определялись по спектрам коэффициента оптического поглощения по калибровочным зависимостям коэффициента поглощения от толщины слоев, измеренных с использованием интерферометра Линника МИИ-4.

После изготовления образцов на кварцевых подложках оставалось место, где активные слои не перекрывались электродами. Оптическая плотность образцов CuPc и C<sub>60</sub> измерялась на участках, свободных от электродов, с помощью спектрометра с зарядовой связью (CCD) Avantes-2048. Соответствующие спектры приведены на рис. 2. Они хорошо известны, но обратим внимание на то, что в области  $\lambda = 400\text{--}700$  нм оптическая плотность C<sub>60</sub> очень мала, тогда как эффект электропоглощения очень силен, поскольку в этой области он определяется в основном состояниями с межмолекулярным переносом заряда. Для таких

состояний в фуллерене  $C_{60}$  найдена особенно большая величина разности дипольных моментов возбужденного и основного состояний  $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g \approx 10-20$  Д [12]. Такая же проблема встречалась при исследовании фталоцианинов [6, 13]. В связи с важностью экситонных эффектов оба рассматриваемых материала весьма востребованы для современных преобразователей солнечной энергии.

**Электропоглощение.** Метод электропоглощения, или штарк-спектроскопии, используется для определения параметров возбужденных состояний молекул в твердых растворах или молекулярных кристаллах. Приложение к образцу переменного поля  $E_m \sin \omega t$  вызывает спектральные сдвиги полос поглощения на величину  $\Delta\lambda$ , зависящую от разности дипольных моментов  $\Delta\mu$  и поляризуемостей  $\Delta\alpha = \alpha_e - \alpha_g$  между основным и возбужденным состояниями молекулы. Соответственно модулируется величина оптической плотности образца по всему спектру поглощения молекулы  $\Delta A_m(E, \lambda) = -(\Delta T_m/T)/\ln 10$  ( $T$  – оптическое пропускание образца вместе с электродами). В растворах и твердых центросимметричных структурах эффект электропоглощения квадратичен по полю и наблюдается только на удвоенной частоте ( $2\omega$ ) приложенного переменного поля.

Для твердой изотропной пленки с одинаковыми электродами и переменным полем, приложенным вдоль ее нормали, величина модуляции оптической плотности для каждой конкретной полосы поглощения дается формулой [7, 12, 13]:

$$\begin{aligned} \Delta A_{m,2\omega}(\lambda) &= \\ &= -\frac{1}{2} E_m^2 \left( \frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \left[ \frac{\lambda^4 (\Delta\mu)^2}{10(hc)^2} \frac{\partial^2 A}{\partial \lambda^2} - \frac{\lambda^2 \Delta\alpha}{2hc} \frac{\partial A}{\partial \lambda} \right] \equiv \quad (1) \\ &\equiv -\frac{1}{2} \left( \frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 E_{m,2\omega}^2 F(\lambda), \end{aligned}$$

где  $h$  и  $c$  – постоянная Планка и скорость света соответственно, величина диэлектрической проницаемости пленки  $\varepsilon$  входит в фактор Лорентца  $(\varepsilon + 2)/3$  для локального поля, а значения  $\Delta\mu$  и  $\Delta\alpha$  относятся к обсуждаемой полосе.

Для несимметричных структур (в частности, донорно-акцепторных или просто структур с разными электродами) наряду с квадратичным эффектом электропоглощения появляется линейный эффект, наблюдаемый на частоте  $1\omega$ . Если в такой структуре отсутствуют полярные сегнето- или пирозлектрические слои, линейный эффект определяется только встроенным внутренним полем  $E_b$  или внешним источником постоянного напряжения (поле  $E_0$ ). В этом случае спектр электропоглощения на частоте  $1\omega$  отличается от спектра на частоте  $2\omega$  только амплитудой, а иногда и

знаком, т.е. функция  $F(\lambda)$  в уравнении (1) остается той же. Тогда с учетом разложения

$$\begin{aligned} (E_0 + E_b + E_m \sin \omega t)^2 &= (E_0 + E_b)^2 + \\ &+ (1/2)E_m^2 + 2(E_0 + E_b)E_m \sin \omega t - \\ &- (1/2)E_m^2 \cos 2\omega t \end{aligned} \quad (2)$$

спектр электропоглощения на частоте  $1\omega$  для той же одиночной спектральной полосы приобретает вид

$$\Delta A_{m,1\omega}(\lambda) = 2 \left( \frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 (E_0 + E_b) E_m F(\lambda). \quad (3)$$

Отметим, что два первых слагаемых в (2) приводят к электропоглощению на  $\omega = 0$  и на переменном токе не наблюдаются. Из отношения (3) и (2) в отсутствие внешнего поля ( $E_0 = 0$ ) получаем напряженность встроенного поля

$$E_b = -\frac{E_m \Delta A_{m,1\omega}}{4 \Delta A_{m,2\omega}}. \quad (4)$$

Этот простой анализ электропоглощения на одиночной полосе остается справедливым и для набора перекрывающихся полос поглощения. В таких случаях спектр поглощения разбивают на отдельные гауссианы и находят параметры  $\Delta\mu$  и  $\Delta\alpha$  для каждого из них по экспериментальным спектрам поглощения  $A(\lambda)$  и электропоглощения  $\Delta A_{m,2\omega}(\lambda)$  [13]. В настоящей работе не используются величины этих параметров, так как напряженности встроенных полей  $E_b$  находятся из сравнения экспериментальных спектров на частотах  $1\omega$  и  $2\omega$  по формуле (4) при известном значении амплитуды приложенного переменного поля  $E_m$ .

#### ВСТРОЕННЫЕ ПОЛЯ В ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ

Образцы 1 (ITO–CuPc–Al) и 2 (ITO– $C_{60}$ –Al) представляют собой асимметричные МПМ (металл–полупроводник–металл) структуры типа диодов Шоттки с омическими и запорными контактами. При этом они достаточно прозрачны, чтобы исследовать индуцированные полем спектральные сдвиги полос поглощения в режиме пропускания с помощью дифракционно-решеточного монохроматора МДР-23, фотоумножителя и электронной схемы [14], обеспечивающей автоматическую запись спектров амплитуды и фазы электропоглощения. Измерение фаз существенно, так как при соответствующих калибровках они помогают определять направления встроенных полей. Амплитуду внешнего переменного напряжения можно варьировать от нуля до нескольких вольт без изменения спектральной кар-

тины, практически не нарушая равновесного состояния гетероструктуры.

На рис. 3а, 3б приведены спектры электропоглощения на частотах  $1\omega$  и  $2\omega$  для индивидуальных образцов фталоцианина меди CuPc и фуллерена  $C_{60}$ . Хорошо видно, что две кривые ( $1\omega$  и  $2\omega$ ) на всем протяжении спектра CuPc имеют противоположные знаки, тогда как в спектре  $C_{60}$  – такие же кривые по знаку совпадают. В обоих случаях к образцам приложено одинаковое внешнее напряжение амплитудой  $U_m = 4$  В и поэтому, пренебрегая ролью тонких контактных слоев в переменном поле, получаем амплитуды напряженности поля  $E_m = U_m/d = 73$  и  $57$  В/мкм в объеме слоев CuPc ( $d = 55$  нм) и  $C_{60}$  ( $d = 70$  нм) соответственно. Используя эти величины и значения максимумов  $\Delta A_{m,2\omega}(\lambda)$  на длинах волн  $\lambda = 728$  и  $368$  нм (рис. 3а, 3б) с учетом  $\epsilon = 4$  (CuPc) и  $\epsilon = 4.5$  ( $C_{60}$ ), из уравнения (1) можно найти суммы членов в квадратной скобке  $F$  для каждого из этих слоев в отдельности:  $F(\text{CuPc}) = 1.51 \times 10^{-7}$  и  $F(C_{60}) = 3.25 \times 10^{-8}$  (мкм/В)<sup>2</sup>. Эти данные приведены в таблице и потребуются для обсуждения гетероструктуры.

Подставляя максимальные амплитуды  $\Delta A_{m,1\omega}(\lambda)$  и  $\Delta A_{m,2\omega}(\lambda)$  для образцов 1 и 2 на тех же длинах волн  $728$  (CuPc) и  $368$  нм ( $C_{60}$ ) в уравнение (4), находим искомые напряженности встроенного поля  $E_b$  для индивидуальных образцов CuPc ( $37$  В/мкм) и  $C_{60}$  ( $-11$  В/мкм), таблица. Таким образом, получены значения напряженностей переменного  $E_m$  и встроенного  $E_b$  полей в объеме индивидуальных слоев 1 и 2 и определена их связь со спектральными амплитудами  $\Delta A_{m,1\omega}(\lambda)$  и  $\Delta A_{m,2\omega}(\lambda)$  на определенных длинах волн. Теперь эта связь дает возможность расчета полей  $E_m$  и  $E_b$  в гетероструктуре 3 по значениям  $\Delta A_{m,2\omega}(\lambda)$  и  $\Delta A_{m,1\omega}(\lambda)$  на тех же самых ( $\lambda = 728$  и  $368$  нм), а фактически на любых длинах волн.

Как видно из рис. 3а, 3б и первых двух строк таблицы, знаки встроенных полей в слоях CuPc и  $C_{60}$  противоположны. Точное направление каждого из встроенных полей можно определить с помощью их компенсации внешним постоянным полем  $E_0$  в соответствии с (3). Прикладывая поочередно внешнее напряжение  $U_0 = \pm 1$  В к электроду из алюминия (заземлен ИТО электрод), за-

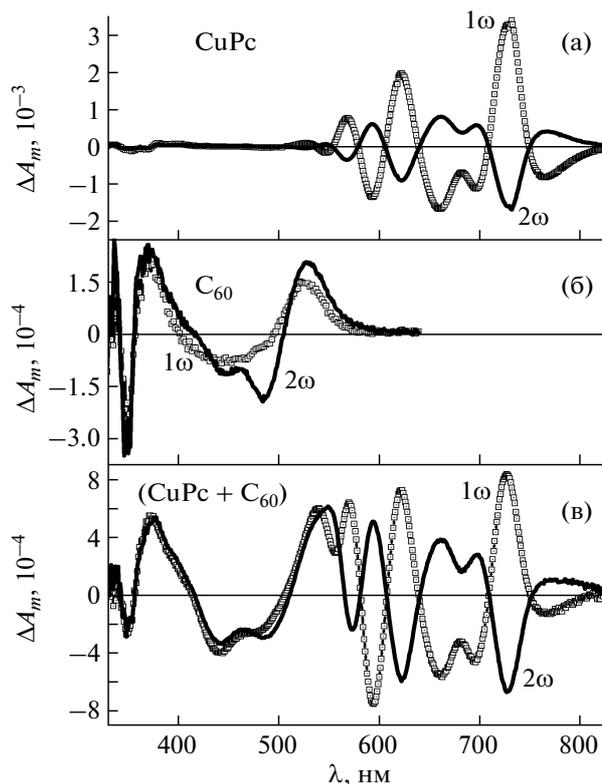
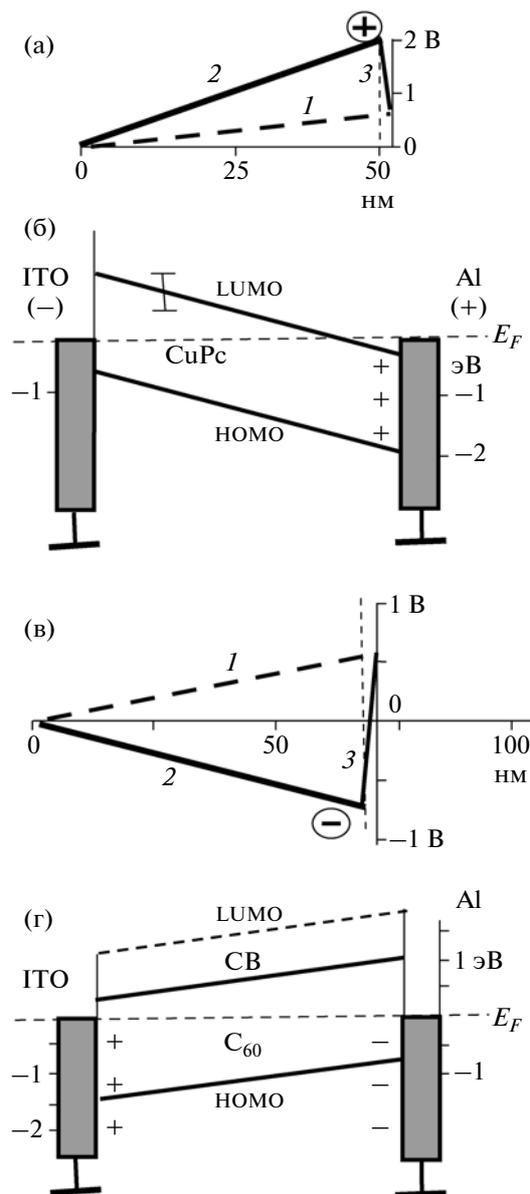


Рис. 3. Спектры электропоглощения на частотах  $1\omega$  и  $2\omega$  ( $f = \omega/2\pi = 30$  и  $60$  Гц) приложенного переменного напряжения  $U_m \sin \omega t$  образца 1 фталоцианина меди CuPc (а); образца 2 фуллерена  $C_{60}$  (б); образца 3 гетероструктуры ИТО–CuPc– $C_{60}$ –Al (в). Амплитуда  $U_m = 4$  В для образцов 1 и 2 и  $8$  В для образца 3.

метим, что напряжение  $+1$  В несколько усиливает амплитуду встроенного поля в структуре ИТО–CuPc–Al, а напряжение  $-1$  В – ослабляет. В структуре ИТО– $C_{60}$ –Al наблюдается обратная картина, причем напряжение  $U_0 = +1$  В практически полностью компенсирует встроенное поле в объеме  $C_{60}$ , что согласуется с условием  $U_b < U_0 = +1$  В (таблица). Ниже увидим, что такой эффект наблюдается и в гетероструктуре (рис. 5). Таким образом, установлено, что направления встроенного поля в рассмотренных МПМ-структурах противоположны друг другу, т.е. поле направлено от Al к ИТО в объеме структуры ИТО–CuPc–Al и, на-

Сводка параметров индивидуальных слоев CuPc и  $C_{60}$  и тех же слоев CuPc(H) и  $C_{60}$ (H) в составе гетероструктуры ИТО–CuPc– $C_{60}$ –Al

	$d$ , нм	$E_m$ , В/мкм	$\lambda$ , нм	$\Delta A_{m,1\omega}$	$\Delta A_{m,2\omega}$	$F$ , (мкм/В) <sup>2</sup>	$E_b$ , В/мкм	$U_b = E_b d$ , В
CuPc	55	73	728	$3.27 \times 10^{-3}$	$-1.61 \times 10^{-3}$	$1.51 \times 10^{-7}$	37	2.03
$C_{60}$	70	57	368	$1.92 \times 10^{-4}$	$2.48 \times 10^{-4}$	$3.25 \times 10^{-8}$	-11	-0.77
CuPc (H)	55	47	727	$8.4 \times 10^{-4}$	$-6.7 \times 10^{-4}$	$1.51 \times 10^{-7}$	14.7	0.81
$C_{60}$ (H)	70	82.5	373	$5.5 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{-4}$	$3.25 \times 10^{-8}$	-21.8	-1.53



**Рис. 4.** Упрощенные диаграммы потенциалов  $\phi(x)$  встроенных полей, средних по толщине слоев CuPc (а) и C<sub>60</sub> (в) в масштабах, соответствующих измерениям; штриховые кривые 1 соответствуют  $\phi_{Al} = 0.6$  В и приведены для сравнения, а сплошные кривые 2–3 (с изломом) отвечают реальной ситуации с изменением знака встроенного поля. Схемы структур ITO–CuPc–Al (б) и ITO–C<sub>60</sub>–Al (г) в термодинамическом равновесии. Буквенные обозначения как на рис. 1.

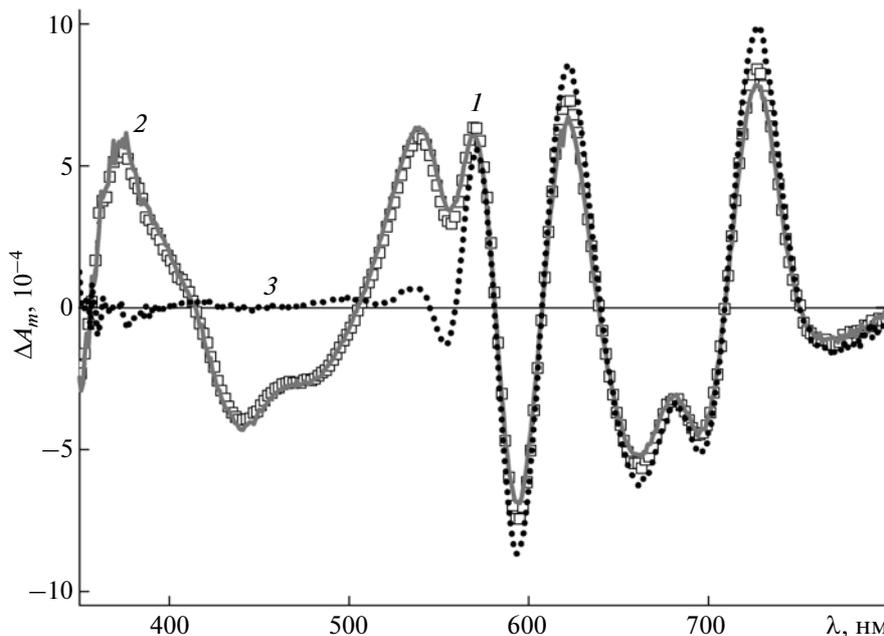
оборот, от ITO к Al в объеме структуры ITO–C<sub>60</sub>–Al. Можно схематически показать распределения напряженностей встроенных полей в масштабах, соответствующих проведенным измерениям, а затем изобразить энергетические схемы МПМ-структур с учетом реальных работ выхода соответствующих материалов.

Рассмотрим условия равновесия слоя CuPc толщиной 55 нм, расположенного между зазем-

ленными металлами ITO (работа выхода  $W_{ITO} \sim 4.8$  эВ) и алюминия ( $W_{Al} \sim 4.2$  эВ), рис. 4а. В отсутствие CuPc на зазоре между ITO и Al возникла бы контактная разность потенциалов  $\Delta\phi = -(W_{Al} - W_{ITO})/e = +0.6$  В из-за перемещения электронов из Al в ITO и появления зарядов в поверхностных слоях Al (+) и ITO (–) [15]. Та же разность потенциалов возникает, если зазор заполнен идеальным диэлектриком, химически не взаимодействующим с материалами электродов, что можно использовать для оценки работы выхода металлов методом электропоглощения [16]. Тогда на левом (ITO) и правом (Al) краях структуры ITO–CuPc–Al можно установить значения потенциалов  $\phi_{x=0} = 0$  и  $\phi_{x=d} = +0.6$  В, откладывая их по оси ординат, и провести штриховую линию 1 на рис. 4а, наклон которой показывает виртуальную напряженность встроенного поля  $E_{vac} = -\phi_{Al}/ed_e$  (от Al к ITO) в вакуумном зазоре ( $d_e = 55$  нм) между двумя электродами.

В полупроводниках, где могут перемещаться свободные заряды, ситуация меняется. Вблизи электродов имеются достаточно высокие потенциальные барьеры, там формируются пространственные заряды определенной плотности  $\rho(x)$ , изменяющие напряженность поля в полупроводнике в соответствии с уравнением Пуассона  $\partial E(x)/\partial x = \rho(x)$ . При этом на границах полупроводника с металлами имеется множество поверхностных состояний, заполняемых электронами или дырками, что резко изменяет высоту барьеров. Все это приводит к достаточно сильным встроенным полям с разностью потенциалов порядка ширины запрещенной зоны [17], которые наблюдаются в настоящей работе. Так, из величины измеренной разности потенциалов на слое CuPc ( $\Delta\phi_1 = +2.03$  эВ при  $x = 55$  нм) получаем ломаную линию 2–3 на рис. 4а, соответствующую встроенному полю в этом слое  $E_b = 37$  В/мкм (CuPc). Поле на отрезке 2 направлено от Al к ITO, а на отрезке 3 – в направлении к Al, и, в соответствии с теоремой Гаусса, на изломе 2–3 образуется положительный заряд, обозначенный кружком со знаком “+”.

CuPc – дырочный материал, легко образующий омический контакт на границе с ITO, где уровень НОМО хорошо сопрягается с уровнем Ферми на ITO [18], следовательно, на этом контакте заряды практически не накапливаются, поэтому в качестве нулевого потенциала была выбрана величина  $\phi_{ITO}$ . Линия 2 определяет наклон диаграммы энергии электрона, показанной на рис. 4б. Наклон порядка  $\Delta\phi \sim 2$  эВ (без внешнего поля) превышает ширину зазора НОМО–LUMO (1.7 эВ), что приводит к выходу уровня Ферми за предел запрещенной зоны. Эта ситуация давно обсуждается и связывается со спонтанной привязкой (пиннингом) уровня Ферми к определен-



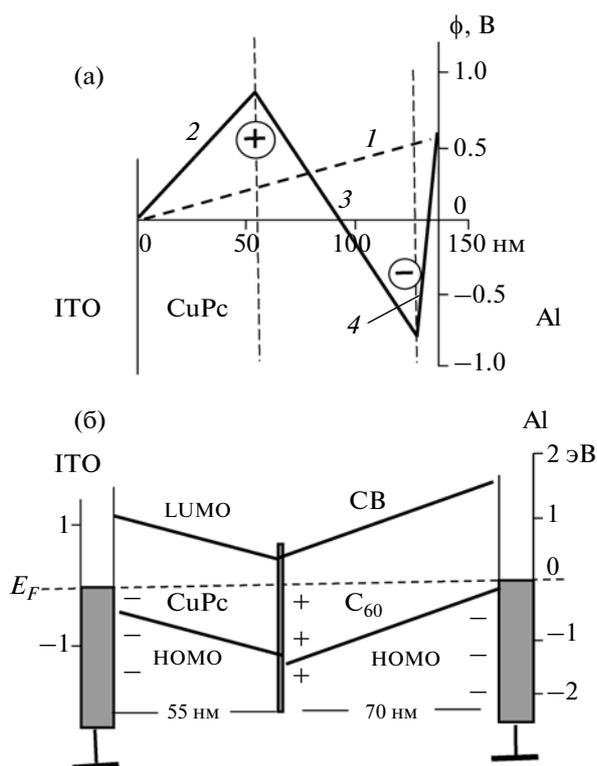
**Рис. 5.** Спектры электропоглощения гетероструктуры ИТО–CuPc–C<sub>60</sub>–Al на частоте ( $1\omega$ ) приложенного переменного напряжения  $U_m = 8$  В при постоянном напряжении смещения  $U_0 = 0$  (кривая 1 со светлыми символами),  $U_0 = -1.2$  В (серая сплошная кривая 2), и  $U_0 = +1.2$  В (черная точечная кривая 3).

ным возбужденным состояниям [16]. В настоящей работе привязка может осуществляться не к самым низким (1.7 эВ,  $\lambda = 770$  нм), а к более высоким (например, на 0.3 эВ выше,  $\lambda = 620$  нм) возбужденным состояниям в спектре фталоцианина меди (рис. 2). Отсюда следует, что сильное встроенное поле приводит к тому, что в фотопроводимости начинают участвовать не только дырки в области НОМО, но и электроны в области LUMO, так что данную структуру не следует считать чисто дырочной, как в [18, 19].

Обратимся к структуре ИТО–C<sub>60</sub>–Al. Величина измеренной разности потенциалов на слое C<sub>60</sub> составляет  $\Delta\phi_1 = -0.77$  эВ при  $x = 70$  нм (рис. 4в), поэтому вновь получаем ломаную линию 2–3, соответствующую отрицательному встроенному полю  $E_b = -11$  В/мкм в слое фуллерена. Теперь оба контакта оказываются запирающими для электронов [20], и направление поля вдоль линии 2 соответствует накоплению положительного заряда вблизи ИТО, а отрицательного – вблизи Al. Соответствующая диаграмма энергии электрона показана на рис. 4г. Полагаем, что в приконтактных областях плотность свободных зарядов  $\sigma$  вблизи электродов компенсирует заряды на поверхностных состояниях [21], что особенно характерно для органических материалов. Тогда закон Гаусса определяет разность индукций встроенных полей  $\sigma = \epsilon_0 \Delta(\epsilon E_b)$  на соединениях сплошных черных линий 2 и 3 (рис. 4а, 4в) [22]. К сожалению, величину заряда в приэлектродных слоях оценить невозможно, так как толщина слоев и соответствующая напряженность поля в них неизвестна. Вернемся к этой проблеме при обсуждении гетероструктуры.

ВСТРОЕННЫЕ ПОЛЯ В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ

На рис. 3в показаны спектры электропоглощения гетероструктуры ИТО–CuPc–C<sub>60</sub>–Al на частотах  $1\omega$  и  $2\omega$  при внешнем переменном напряжении  $U_m = 8$  В. Здесь наблюдается та же картина, что и ранее: в области спектра фуллерена (350–600 нм) кривые  $1\omega$  и  $2\omega$  имеют противоположные знаки, а в области спектра CuPc (600–750 нм) – одинаковые. Однако теперь неизвестно распределение переменного поля по гетероструктуре, так как закон постоянства индукции не работает в условиях накопления свободных зарядов. Поэтому воспользуемся уравнением (1) и найдем амплитуды переменного поля по измеренным значениям  $\Delta A_{m,2\omega}$  и толщинам слоев CuPc ( $d = 55$  нм) и C<sub>60</sub> ( $d = 70$  нм) в гетероструктуре. Используя  $\Delta A_{m,2\omega} = -6.7 \times 10^{-4}$  ( $\lambda = 727$  нм) и величину  $F(\text{CuPc}) = 1.51 \times 10^{-7}$  (мкм/В)<sup>2</sup>, получаем  $E_m(\text{CuPc}) = 47$  В/мкм и  $U_m(\text{CuPc}) = 2.58$  В. Точно также, используя  $\Delta A_{m,2\omega} = +5.2 \times 10^{-4}$  ( $\lambda = 373$  нм) и  $F(\text{C}_{60}) = 3.25 \times 10^{-8}$  (мкм/В)<sup>2</sup>, находим  $E_m(\text{C}_{60}) = 82.5$  В/мкм и  $U_m(\text{C}_{60}) = 5.77$  В. Для проверки сумма переменных напряжений  $U_m(\text{CuPc}) + U_m(\text{C}_{60}) = 8.35$  В несколько отличается от амплитуды (8 В) приложенного к гетероструктуре напряжения,



**Рис. 6.** Упрощенная диаграмма потенциалов встроенных полей  $\phi(x)$ ; сплошная линия 2–3–4 с двумя изломами – ход потенциала, соответствующий измерениям, знаки “+” и “–” – места скопления заряда; 1 –  $\phi_{Al} = 0.6$  В (а). Схема энергии электронов в гетероструктуре ИТО–CuPc–C<sub>60</sub>–Al при термодинамическом равновесии;  $E_F$  – уровень Ферми (б).

что, скорее всего, связано с упомянутой неточностью измерений толщины слоев.

Определив распределение переменного поля  $E_m$  в объеме гетероструктуры, можно найти встроенные поля в объеме слоев CuPc и C<sub>60</sub>, используя (4) и данные рис. 3в, приведенные в двух нижних строках таблицы. В таблицу внесены и амплитуды встроенного поля  $E_b$ , равные 14.7 (CuPc) и –21.8 В/мкм (C<sub>60</sub>). В последнюю колонку добавлены соответствующие разности потенциалов  $U_b(\text{CuPc}) = 0.81$  В и  $U_b(\text{C}_{60}) = -1.53$  В, которые будут использованы для построения диаграммы на рис. 6а.

Для проверки уточним направления встроенных полей в гетероструктуре ИТО–CuPc–C<sub>60</sub>–Al с помощью их усиления или ослабления внешним постоянным полем  $E_0$  в соответствии с (3). При этом спектры электропоглощения на частоте  $2\omega$  почти не чувствительны к слабому полю  $E_0$ . Для четкости на рис. 5 приводятся только спектры  $\Delta A_{m,1\omega}$  на частоте приложенного переменного напряжения  $U_m = 8$  В при двух различных по знаку значениях постоянного напряжения смещения

$U_0$ . Кривая 1 воспроизводит кривую (1 $\omega$ ) с рис. 3в при  $U_0 = 0$ , а кривые 2 и 3 соответствуют смещениям  $U_0 = -1.2$  В и  $U_0 = +1.2$  В (знаки + и – означают потенциалы на электроде из Al). Из рис. 5 видно, что в области CuPc ( $\lambda = 600$ –750 нм) смещение +1.2 В (кривая 3) несколько увеличивает амплитуду  $\Delta A_{m,1\omega}$ , а смещение –1.2 В (кривая 2) снижает. Наоборот, в области C<sub>60</sub> ( $\lambda = 350$ –550 нм) смещение +1.2 В практически компенсирует встроенное поле, а смещение –1.2 В – слегка увеличивает амплитуду  $\Delta A(1\omega)$ . Это означает, что в слое CuPc направление поля  $E_0$  совпадает с направлением встроенного поля  $E_b$  (от Al к ИТО), а в слое C<sub>60</sub> (при  $U_0 = 0$ )  $E_b$  направлено от ИТО к Al.

Результаты работы дают возможность с помощью таблицы изобразить картину встроенного поля в объеме гетероструктуры (рис. 6а), установив в реальном масштабе значения потенциалов (ось ординат  $\phi$ ) вдоль структуры (ось  $x$ ). Отметив ту же точку отсчета, что и на рис. 4а, на левом (ИТО) и правом (Al) краях гетероструктуры устанавливаем значения потенциалов  $\phi_{x=0} = 0$ ,  $\phi_{x=d} = +0.6$  В и проводим “линию сравнения” 1, наклон которой показывает виртуальную напряженность поля в вакуумном промежутке с размером гетероструктуры  $d_h = 125$  нм. Далее из величины измеренной разности потенциалов на слое CuPc ( $\Delta\phi_1 = 0.81$  эВ при  $x = 55$  нм) получаем линию 2, соответствующую встроенному полю в этом слое  $E_b = +14.7$  В/мкм (CuPc), а используя разность потенциалов  $\Delta\phi_2 = -1.53$  эВ на слое C<sub>60</sub> между  $x = 55$  и ~125 нм, добавляем линию 3, соответствующую полю  $E_b = -21.8$  В/мкм (C<sub>60</sub>). Учитывая правила Вольты для проводящих ток материалов и игнорируя возможные химические изменения работ выхода металлов, завершаем схему очень крутой линией 4 на потенциале алюминия  $\phi_{Al} = +0.6$  эВ. Соответственно на рис. 6б представлена энергетическая схема гетероструктуры ИТО–CuPc–C<sub>60</sub>–Al в термодинамическом равновесии. Эта схема весьма необычна, но она отражает суть не замеченной ранее возможности прямого определения встречных полей, встроенных в гетероструктуру.

Так как встроенные поля в объеме CuPc и C<sub>60</sub> различны по напряженности, противоположны по знаку и расходятся друг от друга, в области контакта CuPc–C<sub>60</sub> неизбежно возникает значительный положительный заряд с плотностью

$$\sigma = \varepsilon_0 \Delta(\varepsilon E_b) = \varepsilon_0 (\varepsilon_{\text{CuPc}} E_{b,\text{CuPc}} - \varepsilon_{\text{C}_{60}} E_{b,\text{C}_{60}}), \quad (5)$$

где  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная вакуума,  $\varepsilon_{\text{CuPc}} \approx 4$  и  $\varepsilon_{\text{C}_{60}} \approx 4.5$ , а  $E_{b,\text{C}_{60}}$  – отрицательная величина. Отсюда величина свободного заряда на барьере составляет  $1.4 \times 10^{-3}$  Кл/м<sup>2</sup> (или  $8.7 \times 10^{11}$  дырок на 1 см<sup>2</sup>). Это примерно в 3 раза больше, чем, например, на контакте поливинилкарбазола с по-

лихинолином в структуре органического светодиода [22]. Заметим, что в литературе обсуждению таких больших пространственных зарядов на границах органических доноров и акцепторов практически не уделялось внимания.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В донорно-акцепторной гетероструктуре, состоящей из наноразмерных слоев фталоцианина меди CuPc и фуллерена C<sub>60</sub>, располагающихся между электродами из ИТО (оксид олова с индием) и Al, с помощью спектрального метода электропоглощения исследованы направления и интенсивности встроенных (локальных) электрических полей. Детально разработанный метод электропоглощения позволяет изучать экспериментально и теоретически как распределение переменных полей в органических гетероструктурах, так и встроенных в гетероструктуру постоянных полей. Для полноты исследования были приготовлены и исследованы простые структуры типа диодов Шоттки (ИТО–CuPc–Al) и (ИТО–C<sub>60</sub>–Al) с отдельными донорными и акцепторными слоями. Оказалось, что в объеме этих индивидуальных структур встроенные поля направлены по-разному, т.е. от Al к ИТО и от ИТО к Al в структурах с CuPc и C<sub>60</sub> соответственно. Объяснение этого явления связано с возникновением больших пространственных зарядов в приконтактных областях, образующихся при заполнении поверхностных состояний. Было установлено, что по крайней мере в одной из приоритетных для солнечной энергетики гетероструктур ИТО–CuPc–C<sub>60</sub>–Al одновременно существуют встроенные поля, которые могут повышать или понижать эффективность преобразования световой энергии в электрическую в зависимости от параметров гетероструктуры. Этот фундаментальный результат получен, по-видимому, впервые для любых органических, фотовольтаических структур и может дать толчок для развития дальнейших исследований в этом направлении.

Авторы выражают благодарность С.П. Палто за проявленный интерес к работе и помощь в эксперименте и С.В. Яблонскому за полезные обсуждения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-02-00214а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kippelen B., Bredas J.-L.* // Energy & Environ. Sci. 2009. V. 2. P. 251.
2. *Lin C.-F., Zhang M., Liu S.-W. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2011. V. 12. P. 476.
3. *Cowan S.R., Banerji N., Leong W.L., Heeger A.J.* // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. P. 1116.
4. *Malliaras G.G., Salem J.R., Brock P.J., Scott J.C.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 1583.
5. *Campbell I.H., Hagler T.W., Smith D.L., Ferraris J.P.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 1900.
6. *Блинов Л.М., Куриченко Н.А.* // ФТТ. 1972. Т. 14. С. 2490.
7. *Blinov L.M.* Non-centersymmetric Langmuir–Blodgett Film // Soviet Scientific Reviews A (Physics Reviews) / Ed. Khalatnikov I.M. V. 12. Pt. 1, Harwood Acad. Publ., 1989.
8. *Блинов Л.М., Лазарев В.В., Палто С.П., Юдин С.Г.* // ЖЭТФ. 2012. Т. 141. С. 790.
9. *Blinov L.M., Lazarev V.V., Yudin S.G., Palto S.P.* // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. С. 175.
10. *Peumans P., Yakimov A., Forrest S.R.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 3693.
11. *Cho S.W., Seo J.H., Kim C.Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 151103.
12. *Muccini M., Zamboni R., Taliani C., Blinov L.* // Electronic Properties of Novel Materials / Eds. Kuzmany H. et al. Singapore: World Scientific Publ. Co, 1996. P. 559.
13. *Палто С.П., Сорокин А.В., Тевосов А.А., Юдин С.Г.* // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 98. С. 627.
14. *Палто С.П.* // Автореф. Дис. на соискание степени д-ра физ.-мат. наук. М.: Институт кристаллографии РАН, 1989.
15. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
16. *Heller C.M., Campbell I.H., Smith D.L. et al.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 3227.
17. *Daivids P.S., Saxena A., Smith D.L.* // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. P. 4244.
18. *Mahapatro A.K., Ghosh S.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 4840.
19. *Sharma A., Kumar P., Singh B. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 023301.
20. *Ma L., Quyang J., Yang Y.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 4786.
21. *Ликус Г.Е.* Основы теории полупроводниковых приборов. М.: Наука, 1965.
22. *Campbell I.H., Joswick M.D., Parker I.D.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 3171.