

Калкенова А.Т., Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, Центр Нанотехнологий и функциональных наноматериалов, гр. ФПК-406, студент
Абдигалиева А.М., Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, Центр Нанотехнологий и функциональных наноматериалов, гр. ФПК-306, студент
Галымжан А.Н. Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, Центр Нанотехнологий и функциональных наноматериалов, ТФК-208, студент
(Научный руководитель - к.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры радиофизики и электроники Аймуханов А.К.)

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ОГРАНИЧЕНИЯ НА ГЕНЕРАЦИЮ И ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ФТАЛОЦИАНИНОВ

Эффекты квантового ограничения сильно проявляются на фотоэлектрических процессах в системах пониженной размерности. Среди них можно выделить одномерные органические наноструктуры: наностержни, наноленты, нанотрубки, наночастицы и т.д., состоящие из небольшого числа функциональных молекул [1]. Для определения степени влияния размерного ограничения на генерацию и транспорт заряда необходимо установить корреляцию между фотоэлектрическими свойствами и структурными особенностями полупроводниковой пленки. Эти исследования важны при разработке чувствительных элементов органической электроники, сенсорики и фотовольтаики. В связи с вышеизложенным в настоящей работе приведены результаты исследования влияния структурных особенностей молекулярных кластеров фталоцианинов на эффективность генерации, разделение и транспорта зарядов. Возможность управления структурными особенностями полупроводниковой пленки будет перспективна для получения солнечных элементов нового поколения.

Для получения пленок были использованы порошки фталоцианина H_2Pc и его металлокомплексы $CoPc$, $ZnPc$, $CuPc$ особой чистоты (Sigma Aldrich, >99%). Получение твердых пленок на поверхности подложек осуществлялось методом термического испарения в вакууме на напылительной установке CY-1700x-sps-2 (Zhengzhou CY Scientific Instruments Co., Ltd). Получение нанолент осуществлялось методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы (TG-PVD). Толщина пленок составила 110 ~ 120 нм. Топография поверхности образцов исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа JSPM-5400 (АСМ, JEOL). Для обработки изображений, полученных на АСМ, использовалась специальная модульная программа анализа данных сканирующей зондовой микроскопии (Win SPMII Data-Processing Software). Регистрация спектров поглощения исследуемых образцов осуществлялась на спектрометре AvaSpec-ULS2048CL-EVO (Avantes). В качестве зондирующего излучения использовался комбинированный дейтериево-галогеновый источник света AvaLight-DHc (Avantes) с рабочим диапазоном 200-2500 нм. Для проведения фото электрофизических измерений пленки осаждались на поверхности стеклянных подложек с покрытием ITO (Biotain Hong Kong Co., толщина ITO – 105 нм, $R < 15 \text{ Ом/см}^2$, прозрачность 81 – 83,5%). Измерения спектров импеданса проводились при помощи потенциостата-гальваностата P45X в режиме импеданса на установке, подробно описанной в работе [2]. ВАХ фоточувствительных ячеек определяли прибором Sol3A Class AAA Solar Simulators (Newport) with PVIV-1A I-V Test Station.

Снимок морфологии поверхности твердой пленки и нанолент фталоцианина и его металлокомплексов приведены в масштабе 2 мкм на 2 мкм на рисунке 1 (а). Анализ снимков атомно-силового микроскопа показывает, что поверхность пленок, полученных при термическом напылении в вакууме представляет собой неоднородную зернистую структуру. Средний размер зерен варьируется в пределах 40-50 нм (± 2 нм). Шероховатость пленок составляет 17-20 нм (± 2 нм).

АСМ изображения нанолент фталоцианина в масштабе 2 мкм на 2 мкм, полученных методом TG-PVD представлены на рисунке 1 (b). Из рисунка видно, что поверхность пленки состоит из множества наноразмерных лент, покрывающих всю поверхность подложки. Средний размер поперечного сечения лент составляет ~ 5-7 нм. В таблице 1 приведены сравнительные характеристики вакуумно-осажденных пленок и нанолент фталоцианинов, полученных методом TG-PVD.

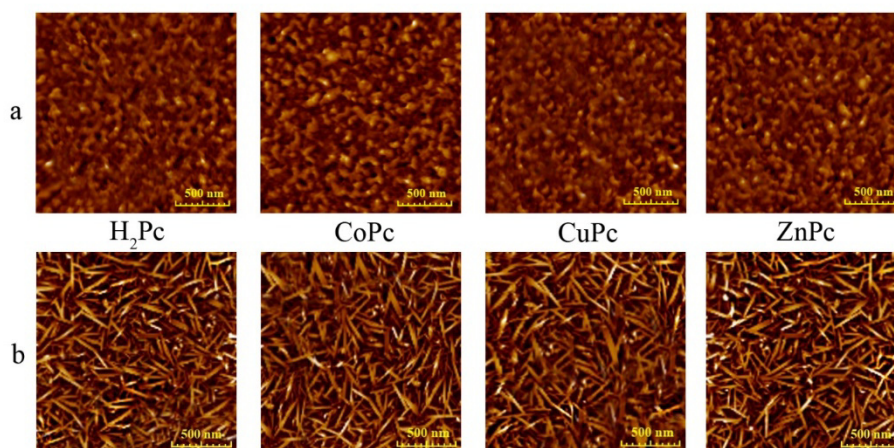


Рисунок 1 – АСМ изображения твердых пленок (а) и нанолент фталоцианина (б)

Таблица 1 – Характеристики твердой пленки и нанолент фталоцианинов

Параметр	H ₂ Pc	CoPc	ZnPc	CuPc
Шероховатость термически напыленной пленки, нм	19 ± 2	20 ± 2	18 ± 2	17,5 ± 2
Средний размер поперечного сечения нанолент, нм	7,5 ± 1	5,5 ± 1	4,5 ± 1	4,7 ± 1

В процессе формирования твердой пленки при термическом напылении в вакууме адсорбция органических молекул на поверхности подложки возникает за счет Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия. Твердые пленки фталоцианинов в этом случае являются аморфными [3]. При формировании нанолент фталоцианинов из паровой фазы сублимирование молекул фталоцианинов и дальнейшая конденсация пара из потока разряженного инертного газа (Ar или N₂) на поверхности подложки зависит от процесса перенасыщения [3]. При изменении условий осаждения, таких как температуры испарения, температуры подложки или скорости потока газа изменяется степень перенасыщения пара. Кристаллическая структура и морфология поверхности пленок зависит от величины перенасыщения. Уменьшение температуры паровой фазы вдоль длины кварцевой трубки приводит к градиентному по толщине формированию нанолент на поверхности подложки. Последующий рост и самоорганизация молекул на подложке осуществляется вдоль молекулярной оси за счет π-π* взаимодействия [4].

Качественное и количественное изменение спектров поглощения фталоцианинов будет оказывать влияние на фотоэлектрические и электрофизические характеристики. Для проведения фотоэлектрофизических измерений были подготовлены ячейки, состоящие из нескольких слоев: стеклянная подложка, покрытая прозрачным проводящим электродом ITO (анод); фотоактивный слой (пленка фталоцианина); алюминиевый электрод.

Для определения механизмов транспорта и рекомбинации носителей заряда были проведены измерения спектров импеданса вакуумно-осажденных пленок и нанолент фталоцианинов. Импеданс спектры ячеек в координатах Найквиста на основе твердых пленок и нанолент представлены на рисунке 4.

Для интерпретации спектров импеданса использовалась эквивалентная электрическая схема. Фитинг спектров импеданса рассчитывался при помощи программного пакета EIS-analyzer. В таблице 3 представлены основные электротранспортные свойства СЭ, где (R_w) – эквивалентное сопротивление пленки; (R_{rec}) – сопротивление, характеризующее рекомбинацию локализованных электронов с дырками; (k_{eff}) – эффективная скорость рекомбинации носителей заряда; (τ_{eff}) – эффективное время жизни носителей заряда; (D_{eff}) – эффективная длина свободного пробега носителей заряда.

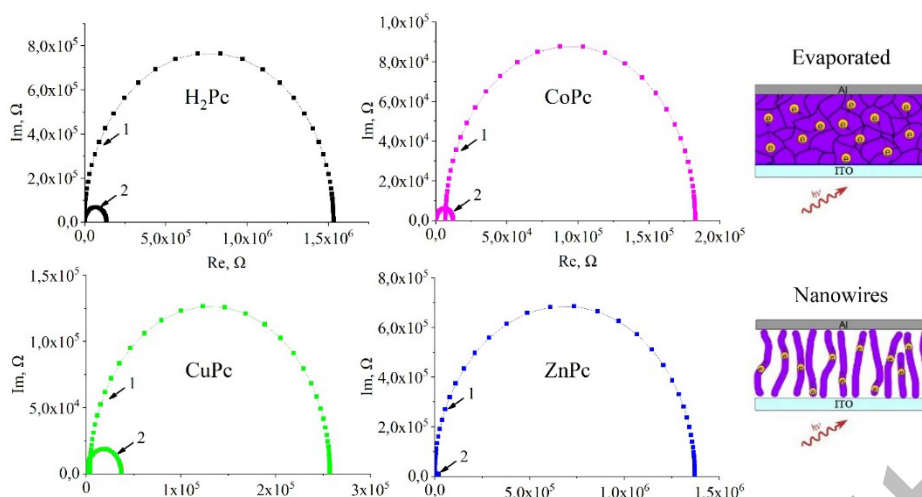


Рисунок 4 – Годограф импеданса СЭ твердых пленок фталоцианина и нанолент. Схема движения носителей заряда

Наблюдаемые изменения электрофизических характеристик связаны с размерными ограничениями, возникающими при самоорганизации молекул фталоцианинов. Так, в пленке, полученной методом термического напыления, из-за неоднородности структуры пленок, уменьшается эффективная длина свободного пробега носителей заряда (D_{eff}) и увеличивается рекомбинационное сопротивление (R_{rec}). Напротив, в нанолентах благодаря тому, что молекулы группируются вдоль молекулярной оси образуются ламельные структуры в результате чего, возрастает эффективная длина свободного пробега заряда, уменьшаются рекомбинационные сопротивления и возрастает проводимость (таблица 3).

Таблица 3 – Электротранспортные свойства твердых пленок и нанолент фталоцианинов

Sample	D_{eff} , ($cm^2 \cdot s^{-1}$)	k_{eff} , (s^{-1})	τ_{eff} , (ms)	R_{rec} , (Ohm)	R_w , (Ohm)
Evaporated H ₂ Pc	$9,84 \cdot 10^{-8}$	15,25	68,1	$1,41 \cdot 10^6$	32621
Nanowires H ₂ Pc	$1,28 \cdot 10^{-7}$	70,7	13,1	$1,32 \cdot 10^5$	13174
Evaporated CoPc	$9,40 \cdot 10^{-8}$	26,12	39,71	$1,60 \cdot 10^5$	6986,1
Nanowires CoPc	$1,77 \cdot 10^{-6}$	330,18	3,9	12126	369,2
Evaporated CuPc	$7,15 \cdot 10^{-7}$	64,10	16,64	$2,49 \cdot 10^5$	4053,8
Nanowires CuPc	$1,34 \cdot 10^{-5}$	149,9	6,59	37298	62,6
Evaporated ZnPc	$1,24 \cdot 10^{-5}$	13,12	84,1	$1,38 \cdot 10^6$	174,1
Nanowires ZnPc	$1,19 \cdot 10^{-5}$	230	4,42	21124	61,1

В работе были получены твердые пленки и наноленты фталоцианинов с толщиной 100 нм на поверхности стеклянных подложек с покрытием ИТО. Размерные ограничения в нанолентах фталоцианинов приводят к возрастанию эффективной длины свободного пробега заряда, уменьшению рекомбинационных процессов и возрастанию проводимости. Полученные результаты могут быть использованы для повышения КПД композитных солнечных элементов, разработке чувствительных элементов фотоэлектронных приборов и устройств.

Литература:

1. C. Zhang, Y. Yan, Y. Sheng Zhao, and J. Yao, "Synthesis and applications of organic nanorods, nanowires and nanotubes," *Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section C*. 2013, doi: 10.1039/c3pc90002a.
2. J. Bisquert, I. Mora-Sero, and F. Fabregat-Santiago, "Diffusion-recombination impedance model for solar cells with disorder and nonlinear recombination," *ChemElectroChem*, 2014, doi: 10.1002/celc.201300091.
3. K. S. Sree Harsha, *Principles of Vapor Deposition of Thin Films*. 2006.
4. R. Saini, A. Mahajan, R. K. Bedi. Substituted zinc phthalocyanine based nanowires for room temperature ppb level Cl₂ sensing application. *AIP Conference Proceedings* 1591, 312, 2014; <https://doi.org/10.1063/1.4872584>