

Томатай Г.Н. Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, физико-технический факультет, РТК-412, студент;

Келғали Г.К. Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, физико-технический факультет, МННОП-51, магистрант.

(Научный руководитель – к.ф.-м.н., профессор Аймуханов А.К.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТО-ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТЕРЖНЕЙ БЕЗМЕТАЛЬНОГО ФТАЛОЦИАНИНА

В последнее время среди всего многообразия органических полупроводников большую привлекательность приобрели фталоцианиновые комплексы, представляющие собой обширный класс макрогетероциклических соединений. Пленки на основе металлофталоцианинов обладают повышенной по сравнению с другими органическими соединениями проводимостью. Их электрические и оптические свойства могут варьироваться в широких пределах и зависят от ряда факторов. Высокая подвижность носителей заряда и эффективность преобразования световой энергии позволяют рассматривать металлофталоцианины в качестве перспективных материалов для фотоэлектрических преобразователей [1-2].

В работе представлены результаты исследования оптических характеристик и кинетики транспорта и рекомбинации носителей заряда наностержней безметаллофталоцианина (H_2Pc).

Подготовка подложек для фоточувствительных ячеек на основе ИТО осуществлялась согласно методике [3]. Выращивание нанолент на поверхности ИТО осуществлялось методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы (TG-PVD) [4]. Исследование кинетики транспорта и рекомбинации носителей проведено на импедансметре P45X (Elins). Для проведения фотоэлектрических измерений были подготовлены образцы фотовольтаических ячеек, состоящие из нескольких слоев: 1 – стеклянная подложка; 2 – прозрачный проводящий слой ИТО (анод); 3 – фотоактивный слой; 4 – алюминиевый электрод (катод). Выбор алюминия и ИТО в качестве контактных слоев обусловлен тем, что при этом образуются наилучшие омические контакты с пленками и наилучшим значением работы выхода электрона.

Измерение морфологии поверхности наностержней и толщины пленки проводились на атомно-силовом микроскопе JSPM-5400. На рисунке 1 приведена морфология поверхности полученных образцов.

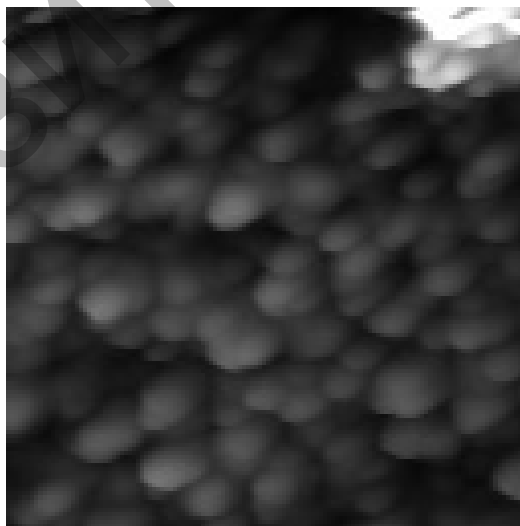


Рисунок 1 – АСМ изображение поверхности наностержней H_2Pc

Измерение оптических характеристик пленок проводились на спектрометре Avantes AvaSpec-ULS2048CL-EVO. На рисунке 2 приведены спектры поглощения пленок безметаллофталоцианина, полученных методом TG-PVD. В спектрах поглощения имеются две очень интенсивные полосы в области 350 нм (полоса Соре или В-диапазон), которая соответствует смешанным $\pi - \pi^*$ и $n - \pi$ переходам $a_{2u} \rightarrow ^2e_g$ и $b_{2u} \rightarrow ^2e_g$, и полоса поглощения в области 550–750 нм (Q-диапазон), которая соответствует $\pi - \pi^*$ переходу $a_{1u} \rightarrow ^2e_g$. Спектр

поглощения наностержней H_2Pc (рисунок 2) в области $Core$ имеет максимум на $\lambda=324$ нм и в Q-диапазоне наблюдается две полосы с максимумами на $\lambda=616$ нм и $\lambda=678$ нм. Характерное расщепление поглощения наноструктур в Q-диапазоне на два пика связано с Давыдовским расщеплением [5].

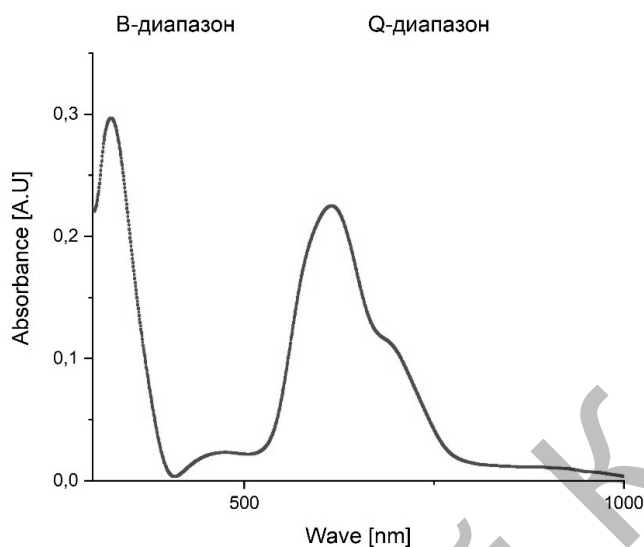


Рисунок 2 – Спектр поглощения наностержней безметаллового фталоцианина

Исследования механизмов транспорта и рекомбинации носителей заряда твердой пленки безметаллового фталоцианина проводились методом импедансной спектроскопии. Для интерпретации спектров импеданса использовалась эквивалентная электрическая схема фотовольтаической ячейки (рисунок 3), где R_1 (R_w) является эквивалентным сопротивлением многослойной пленки ($R_{ITO}+R_{Al}$ +сопротивление фотоактивного слоя), R_2 (R_{rec}) сопротивление, характеризующее рекомбинацию локализованных электронов с дырками. $CPE1$ – элемент с постоянной фазой, который является эквивалентным компонентом электрической цепи, модулирующий поведение активного слоя, но являющийся несовершенным конденсатором.

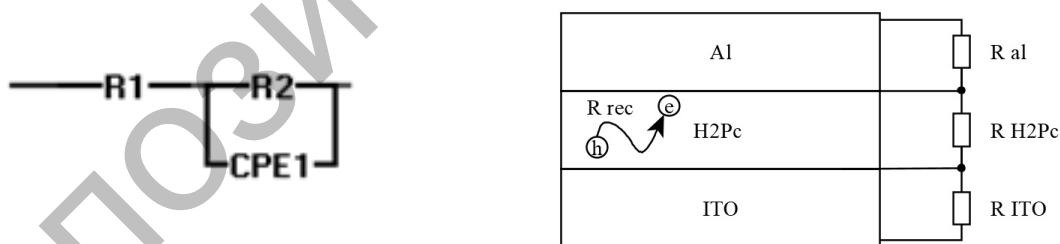


Рисунок 3 – Эквивалентная электрическая схема

Импеданс спектры в координатах Найквиста (рисунок 4) на основе пленок H_2Pc представлены на рисунке 4. Фитинг спектров проводилось с помощью программного пакета EIS-analyzer. Были рассчитаны основные электротранспортные свойства СЭ (таблица 1), где k_{eff} – эффективная скорость рекомбинации носителей заряда, τ_{eff} – эффективное время жизни электрона. Анализ результатов импедансометрии проводился согласно диффузионно-рекомбинационной модели [6].

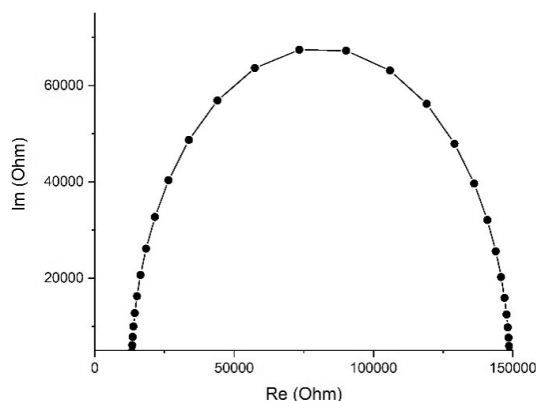


Рисунок 4 – Импеданс спектр наностержней H_2Pc

С помощью программного пакета EIS-analyzer рассчитаны R_{rec} и R_w ; значение k_{eff} определено по максимуму дуги годографа по формуле $\omega_{max} = k_{eff}$. Значение эффективного времени жизни носителей заряда τ_{eff} в пленках рассчитано по формуле $\tau_{eff} = \frac{1}{k_{eff}}$.

Таблица 1 – Электротранспортные свойства ячеек на основе наностержней H_2Pc

Образец	D_{eff}^* ($cm^2 \cdot c^{-1}$)	k_{eff} (c^{-1})	τ_{eff} (мс)	R_k , (Ом)	R_w , (Ом)	L , (см)
Наностержни H_2Pc	$1,1 \cdot 10^{-8}$	15,3	65,3	$1,3 \cdot 10^5$	13155	$8,7 \cdot 10^{-6}$

Результаты анализа спектров импеданса показывают, что сопротивление фотоактивного слоя на основе наностержней H_2Pc равно 13155 Ом и определяется значением R_w . Как видно из таблицы 1, в наностержнях наблюдается малое значение эффективной длины свободного пробега носителей заряда (D_{eff}). Наблюдаемый эффект связан с повышением структуризации молекул в пленке, т.к. наностержни H_2Pc образуют ламельную структуру. Параметр τ_{eff} определяемый методом импедансной спектроскопии, учитывает время нахождения носителей заряда в ловушках. Меньшее значение τ_{eff} указывает меньшую плотность локализованных состояний в нанолентах.

Проведенные оптические исследования показали, что максимумы поглощения в ячейке на основе наностержней H_2Pc находятся в В и Q диапазонах спектра. Используя метод импедансной спектроскопии установлено, что структуризация молекул H_2Pc с образованием наностержней позволяет достичь малых значений сопротивления пленки и улучшить эффективную длину свободного пробега носителей заряда.

Литература:

- 1 Vidya C., A. Hoskeri Priya, Joseph C.M., Structural and Optical Properties of Vacuum Coated and Annealed Copper Phthalocyanine (CUPC) Thin Films, 4th International Conference on Materials Processing and Characterization (ICMPC) Location: Gokaraju Rangaraju Inst Engin & Technol, Hyderabad, India, 2, 4-5, Mar 14, 2015, pp. 1770-1775.
- 2 Keeratithiwakorn P., Songkeaw P., Onlaor K. & Tunhoo B., Structural properties of copper phthalocyanine films grown by electrophoretic deposition process. Materials Today: Proceedings, 4, 2017, pp. 6194 – 6199.
- 3 K. Kim, K. Ihm, B. Kim. Surface Property of Indium Tin Oxide (ITO) After Various Methods of Cleaning. ACTA PHYSICA POLONICA A, Proceedings of the 4th International Congress APMAS2014, April 24-27, 2014, Fethiye, Turkey, Vol. 127 (2015) No. 4
- 4 Fangmei Liu, Jia Sun, Si Xiao et al. Controllable fabrication of copper phthalocyanine nanostructure crystals. NANOTECHNOLOGY, 26, 22, 225601 pp. 1-8.
- 5 El-Nahass M. M., Bahabri F.S. & Al-Harbi R. (2001). Optical Properties of Copper Phthalocyanine (CuPc) Thin Films. Egypt. J. Sol., Vol. 24, 1, pp. 11-19.
- 6 Bisquert J., Mora-Sero I., Fabregat-Santiago F. Diffusion-Recombination Impedance Model for Solar Cells with Disorder and Nonlinear Recombination, 2014, Vol. 1, Issue 1, pp. 289-296.