

# ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $ZnPc:C_{70}$ С СУБВОЛНОВОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ РЕШЕТКОЙ

*В. В. Лазарев, Л. М. Блинов, С. Г. Юдин, В. В. Артемов, С. П. Палто\**

*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова  
(ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук)  
119333, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 7 июля 2019 г.,  
после переработки 12 июля 2019 г.  
Принята к публикации 12 июля 2019 г.

В гибридной фотоэлектрической структуре, включающей прозрачный ITO-электрод, пленку из смеси органических полупроводников (фталоцианин цинка  $ZnPc$  и фуллерен  $C_{70}$ ) и субволновую алюминиевую решетку в качестве второго электрода, экспериментально изучена зависимость ампер-ваттной фоточувствительности от поляризации и направления распространения возбуждающего светового потока. В случае возбуждения со стороны алюминиевой нанорешетки обнаружено многократное повышение эффективности преобразования ТМ-поляризованного света в фотоэлектрический ток. Результаты объясняются в рамках численной модели, учитывающей плазмонный вклад в оптическое поле внутри органической пленки в случае ТМ-поляризованного света.

DOI: 10.31857/S0044451020010186

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Тонкопленочные гетероструктуры на основе органических материалов находят широкое применение в современной приборной технике (солнечные батареи, транзисторы, фотонные кристаллы, фотодетекторы световых сигналов и др.) [1–3]. Преимущество органических материалов по сравнению с неорганическими — это интенсивное поглощение света в широкой области спектра, а также дешевые низкотемпературные технологии их получения, в том числе на гибких полимерных подложках. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в последние десятилетия в области создания фотопреобразователей на основе органических материалов, их эффективность едва достигает четверти эффективности кристаллических фотопреобразователей, производимых по классической кремниевой технологии. Все это стимулирует разработчиков к поиску и созданию гибридных структур с увеличенной квантовой эффективностью фотоэлектрического преобразования световой энергии [4–11]. На-

пример, в работе [4] рассматривается когерентный перенос электронных возбуждений в органических солнечных элементах. Было показано, что автоионизация молекулярных экситонов и экситонов с переносом заряда малого радиуса в сильном электрическом поле наноразмерной цепочки вызывает смещение состояний экситонов и электронно-дырочных пар, что значительно увеличивает квантовый выход фотоэффекта. Увеличить эффективность преобразования можно, используя, например, плазмонные моды, возбуждаемые в тонкой металлической пленке (в виде решетки), служащей одновременно одним из электродов фотоустройства [9, 10]. Так, в работе [11] теоретически показано, что использование металлической решетки способно на 50% увеличить эффективность поглощения в активной фотоэлектрической пленке.

В работе [12] мы сообщали о плазмонном эффекте усиления фотоэлектрической чувствительности в структурах с субволновыми алюминиевыми решетками. В настоящей работе мы продолжаем изучение таких систем. Здесь мы приводим результаты исследований фотоэлектрической чувствительности в двух принципиально разных геометриях возбуждения фототока. В первой геометрии (А) возбужда-

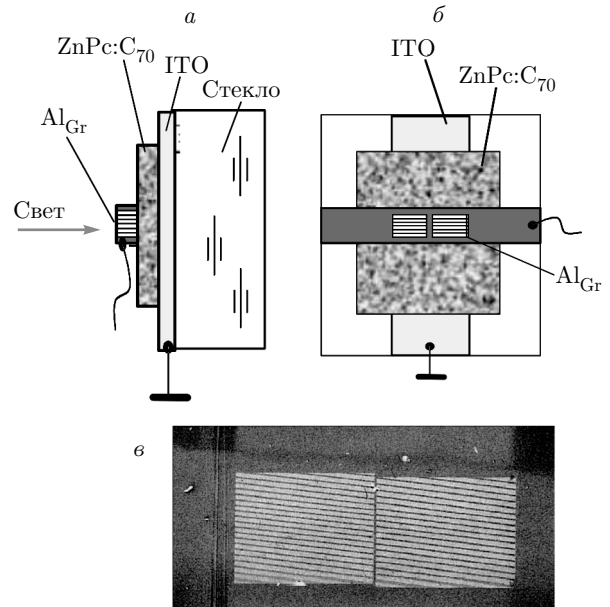
\* E-mail: sergei.palto@gmail.com

ющий световой поток падает со стороны электрода с алюминиевой нанорешеткой, а во втором случае (геометрия *B*) свет падает со стороны прозрачного ИТО-электрода. При этом мы изучаем фотоэлектрический отклик как для ТМ-, так и для ТЕ-поляризованного света. Особенностью режима возбуждения фототока ТМ-поляризованным светом является то, что в этом случае на поверхности алюминиевой решетки возбуждаются поверхностные плазмонные состояния. Свет, поляризованный вдоль штрихов нанорешетки (ТЕ-поляризация), не приводит к возникновению плазмонных состояний. Поскольку интенсивности возбуждающих ТМ-волн на границе раздела пленка–решетка разные в *A*- и *B*-геометриях, было разумным ожидать и соответствующие различия в фотоэлектрическом отклике. Именно различия в фоточувствительности, связанные с разными условиями возбуждения плазмонных полей для *A*- и *B*-геометрий, представляли интерес в данной работе.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

### 2.1. Образцы и методы измерений

Схема образца показана на рис. 1. Пленка из смесевой композиции органических полупроводников фталоцианина цинка ZnPc и фуллерена C<sub>70</sub> (ZnPc:C<sub>70</sub>), приготовленной в весовом соотношении 2:1, наносилась на стеклянную подложку с ИТО-электродом методом вакуумного распыления. Отметим, что композиция (ZnPc:C<sub>70</sub>) в структурах со сплошными электродами была детально исследована нами в работе [13]. Толщина пленки составляла  $170 \pm 10$  нм. Сверху, перпендикулярно полоске ИТО-электрода, методом вакуумного напыления нанесен алюминиевый электрод толщиной  $30 \pm 5$  нм (рис. 1). Площадь области перекрытия нижнего (ИТО) и верхнего (Al) электродов (площадь активного элемента) равна  $300 \times 135$  мкм<sup>2</sup>. Таким образом, на подложке был сформирован фотовольтаический элемент ИТО–(ZnPc:C<sub>70</sub>)–Al. Далее, на сплошном алюминиевом электроде в области пересечения с ИТО-электродом методом ионно-лучевой литографии были созданы две субволновые решетки. Общая площадь решеток близка к площади активного элемента и составляет  $295 \times 112$  мкм<sup>2</sup> (коэффициент заполнения активного элемента решетками составляет около 0.82). При такой геометрии можно считать, что при освещении источником излучения области перекрытия Al- и ИТО-электродов основной вклад в фотоэлектрический отклик вносит решеточ-



**Рис. 1.** а) Схематическое изображение фотоэлектрического элемента с субволновой алюминиевой решеткой с последовательностью слоев: «стеклянная подложка–ИТО–(ZnPc:C<sub>70</sub>)–Al<sub>Gr</sub>» (вид сбоку, в разрезе; направление падения светового пучка соответствует *A*-геометрии); б) вид сверху всего образца, включающего фотовольтаический элемент с решеткой (Gr); в) изображение решеточной области, лежащей на перекрытии электродов, полученное с помощью электронного микроскопа (вид сверху). Горизонтальная серая полоса — верхний алюминиевый электрод, в котором вытравлены два прилегающих квадрата субволновых решеток с периодом 400 нм и общей площадью  $295 \times 112$  мкм<sup>2</sup>; более широкая вертикальная серая полоса — нижний ИТО-электрод

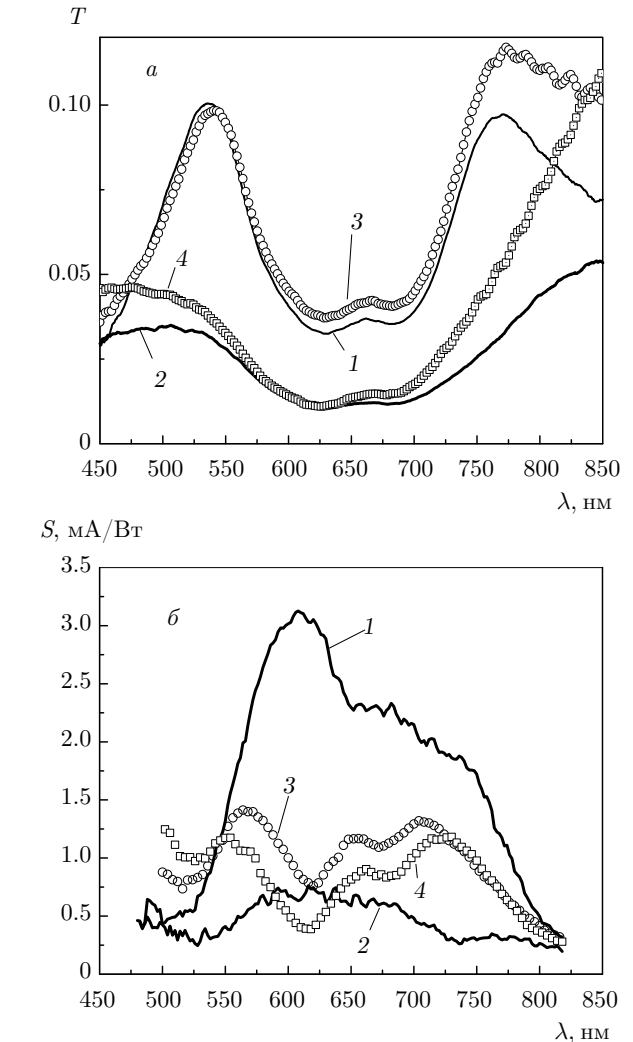
ная область. Отметим, что необходимость в двух решетках, заполняющих активную область, обусловлена исключительно техническими ограничениями нашего ионно-лучевого оборудования, которое не позволяет изготавливать решетки размером в сотни микрон, сохраняя при этом высокое пространственное разрешение в десятки нанометров. Период решеток  $\Lambda = 400 \pm 10$  нм, а отношение ширины протравленных ионным пучком щелей (прорезей) к ширине электродных штрихов равно 1:2. Условия ионного травления подбирались так, чтобы в минимальной степени затрагивать слой органической пленки, находящейся под алюминием.

На первый взгляд, узкие по сравнению с непрозрачными электродными полосками щели должны приводить к сильному подавлению проникновения света в органическую пленку. Однако известно, что в структурах с металлическими решетками возможны различные типы оптических резонансов, кото-

рые могут увеличивать коэффициент оптического пропускания в определенных спектральных диапазонах [14] и, таким образом, приводить к существенному увеличению эффективной оптической апертуры по сравнению с ее чисто геометрическим значением, определяемым скважностью (отношением размера щелей к периоду решетки). Последнее и обуславливает интерес к изучению фотоэлектрического отклика в *A*-геометрии, когда свет, возбуждающий фототок, падает со стороны решетки.

Измерения оптического пропускания активного элемента (область пересечения нижнего ИТО- и верхнего Al-электродов с решетками) проводилось с использованием установки на базе поляризационного микроскопа Olympus CX31-PF5 и оптоволоконного спектрометра AvaSpec-2048-USB2-UA. Установка позволяет регистрировать оптические спектры пропускания локально — в областях с характерными размерами в несколько десятков микрон. Это дает возможность измерения спектров исключительно в области решетки. Следует отметить, что в общем случае образцов с решетками регистрируются лишь спектры пропускания в нулевом порядке дифракции. В нашем конкретном случае субволновых решеток с периодом  $\Lambda = 400$  нм, начиная с длин волн «красного» спектрального диапазона ( $\lambda \sim 600$  нм), существует только нулевой порядок дифракции. В более коротковолновом диапазоне присутствует и первый порядок дифракции, который не регистрируется нашей системой.

Для измерения фотоэлектрических свойств использовалась специально созданная установка на базе монохроматора МДР-23 и комплекса измерительно-управляющих виртуальных приборов PhysLab, созданных нами как для управления монохроматором, так и для цифровой регистрации сигналов фотоэлектрического отклика. Спектры фотоэлектрического отклика регистрировались на переменном токе с использованием фазочувствительного детектирования. Световой поток от галогенной лампы, установленной перед монохроматором, модулировался механическим прерывателем на частоте 300 Гц. После монохроматора устанавливался поляризатор, и световой пучок фокусировался в область активного элемента. Использование фазочувствительной регистрации сигнала на переменном токе имеет множество преимуществ. Наряду с точностью и широким динамическим диапазоном регистрации сигнала, использование фазочувствительного метода позволяет исключить использование в структуре образцов специальных согласующих слоев [2], устраняющих барьеры для

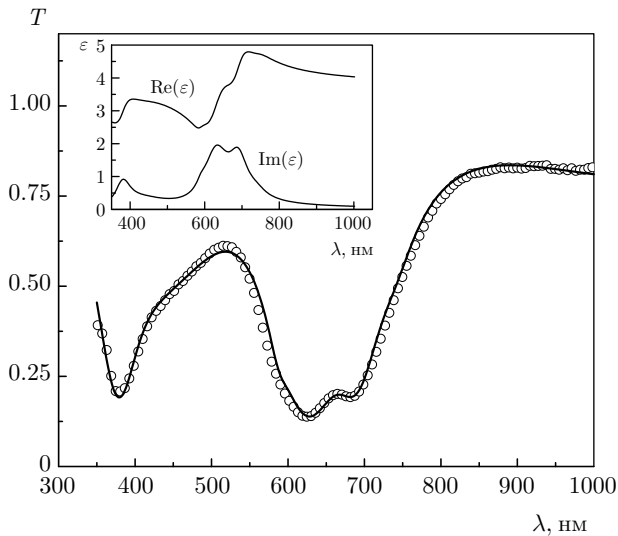


**Рис. 2.** Спектры пропускания (а) и ампер-ваттной характеристики фоточувствительности (б) гетероструктуры в геометриях *A* и *B*: кривые 1, 2 соответственно для ТМ- и ТЕ-поляризованного света в геометрии *A*; кривые 3, 4 — соответственно для ТМ- и ТЕ-поляризованного света в геометрии *B*

протекания постоянного фототока. Протекание переменного фототока обеспечивается благодаря электрической емкости барьерных слоев. Эквивалентная электрическая схема фотоприемника на основе  $\text{ZnPc}:\text{C}_{70}$  без согласующих слоев подробно обсуждается в работе [13].

## 2.2. Экспериментальные результаты

На рис. 2 показаны экспериментальные спектры коэффициента оптического пропускания (а) и фотоэлектрического отклика (б), измеренные для *A*-геометрии (свет падает со стороны решетки) и *B*-геометрии (свет падает со стороны ИТО-электрода).



**Рис. 3.** Экспериментальный (○) и модельный (сплошная линия) спектры оптического пропускания пленки ZnPc:C<sub>70</sub> толщиной 170 нм на стеклянной подложке. На вставке показаны модельные спектральные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости для ZnPc:C<sub>70</sub>

Обращают на себя внимание несколько обстоятельств. Во-первых, спектры коэффициента пропускания для ТМ-поляризованного света (колебания вектора электрического поля световой волны перпендикулярны штрихам решетки) и ТЕ-поляризованного света (вектор электрического поля световой волны направлен вдоль штрихов решетки) сильно различаются. Несмотря на то что пленка смеси органических полупроводников ZnPc:C<sub>70</sub> оптически изотропна, в области полос поглощения (550–750 нм, см. рис. 3) коэффициент пропускания ТМ-поляризованного света в несколько раз превышает коэффициент пропускания для света ТЕ-поляризации, см. рис. 2а.

Во-вторых, в спектральной области поглощения света органической пленкой (550–750 нм, см. рис. 3) поляризационные спектры пропускания света в А-геометрии близки к соответствующим спектрам в В-геометрии, см. рис. 2а. Заметные различия возникают лишь на краях спектрального диапазона — вне области сильного поглощения органической пленки ZnPc:C<sub>70</sub>. Близость коэффициентов оптического пропускания для А- и В-геометрий делает весьма интригующим сильное различие между значениями ампер-ваттной фоточувствительности, измеренными для А- и В-геометрий, рис. 2б. Так, в области длины волны около 610 нм ампер-ваттная фоточувствительность в А-геометрии примерно в

три раза превышает чувствительность в В-геометрии при возбуждении ТМ-поляризованным светом. Несмотря на большой коэффициент пропускания системы в случае ТМ-поляризованного света (кривые 1, 3), ампер-ваттная фоточувствительность заметно выше при возбуждении ТМ-поляризованным светом в обеих геометриях возбуждения.

Таким образом, имеет место выраженная анизотропия возбуждения фототока. Особенно эта анизотропия выражена для А-геометрии, когда максимальная ампер-ваттная чувствительность при возбуждении ТМ-поляризованным светом превышает таковую для ТЕ-поляризованного света примерно в 6 раз (см. кривые 1, 2 на рис. 2б). Это делает чрезвычайно важным вопрос о поляризационной зависимости коэффициента отражения света системой с целью определения доли поглощенной световой энергии.

Наконец, нельзя не отметить принципиально разный вид спектральных зависимостей ампер-ваттной чувствительности в А- и В-геометриях. Весьма необычно, что в В-геометрии именно в области пиков максимального поглощения ZnPc:C<sub>70</sub> (см. рис. 3) на длинах волн 620 нм и 690 нм наблюдаются провалы в спектрах фототока (см. кривые 3, 4 на рис. 2). Казалось бы, все должно быть наоборот — большее поглощение должно способствовать генерации фотоэлектрических зарядов. Возможное объяснение этому факту состоит в том, что заряды, определяющие фототок, образуются в пленке ZnPc:C<sub>70</sub> преимущественно вблизи алюминиевого электрода, а часть объема пленки органических полупроводников вблизи электрода ИТО является пассивной в фотоэлектрическом смысле. Таким образом, в В-геометрии доля световой энергии, поглощаемая вблизи ИТО, не приводит к фотогенерации электрических зарядов. В случае А-геометрии ситуация более благоприятная — возбуждающая световая волна сразу попадает в область вблизи алюминиевого электрода с решеткой. Основной вопрос, который особенно важен для прояснения в случае А-геометрии, связан с отражением световой волны от субволновой решетки и долей энергии возбуждающей волны, поглощаемой фотоэлектрическим элементом. К сожалению, экспериментальные измерения спектров отражения крайне затруднительны, и для прояснения вопроса о доле поглощаемой энергии в случае каждой из геометрий мы выполнили численное моделирование, результаты которого обсуждаются ниже.

### 3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

#### 3.1. Метод численного моделирования

В основу использованного нами программного обеспечения, которое создано одним из соавторов (С. П. П.) для решения оптических задач, положен метод конечных разностей во временном домене (finite difference time domain, FDTD) [15]. В FDTD-методе во времени решаются полная система уравнений Максвелла, а также система дифференциальных уравнений, описывающих свойства материалов, взаимодействующих с излучением. В частотном домене эти дополнительные к уравнениям Максвелла дифференциальные уравнения соответствуют материальным уравнениям, определяющим связь между индукцией электрического и магнитного полей и их напряженностями через частотно зависимые компоненты тензоров диэлектрической и магнитной проницаемостей. В нашем моделировании материалы являются немагнитными (магнитная проницаемость  $\mu = 1$ ), а соответствующие спектральные зависимости для компонент тензора диэлектрической проницаемости материалов описываются в рамках модели Друде – Лоренца (ДЛ). В рамках модели ДЛ с помощью преобразования Фурье частотные зависимости комплексной проницаемости можно трансформировать в соответствующие дифференциальные уравнения во временном домене. В настоящее время модель ДЛ применительно к методу FDTD рассматривается как наиболее универсальная, позволяющая описывать как диэлектрики, так и проводники.

В нашем моделировании материал ZnPc:C<sub>70</sub> описывается семью резонансными полосами лоренцевой формы в спектральном диапазоне частот, соответствующими длинам волн 380–800 нм. Параметры полос Лоренца были подобраны так, чтобы рассчитанный методом FDTD спектр пропускания пленки ZnPc:C<sub>70</sub> совпадал с измеренным спектром пропускания этой пленки. Пример такого модельного описания иллюстрируется на рис. 3, где показаны рассчитанный методом FDTD спектр пропускания пленки ZnPc:C<sub>70</sub> толщиной 170 нм на стеклянной подложке и соответствующий экспериментальный спектр, который измерен вне электродов для пленки ZnPc:C<sub>70</sub> нашего экспериментального образца. На вставке к рис. 3 показаны спектры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, которые соответствуют модели ДЛ для нашего материала ZnPc:C<sub>70</sub>.

Помимо модели ДЛ для органического материала ZnPc:C<sub>70</sub>, мы также создали аналогичные моде-

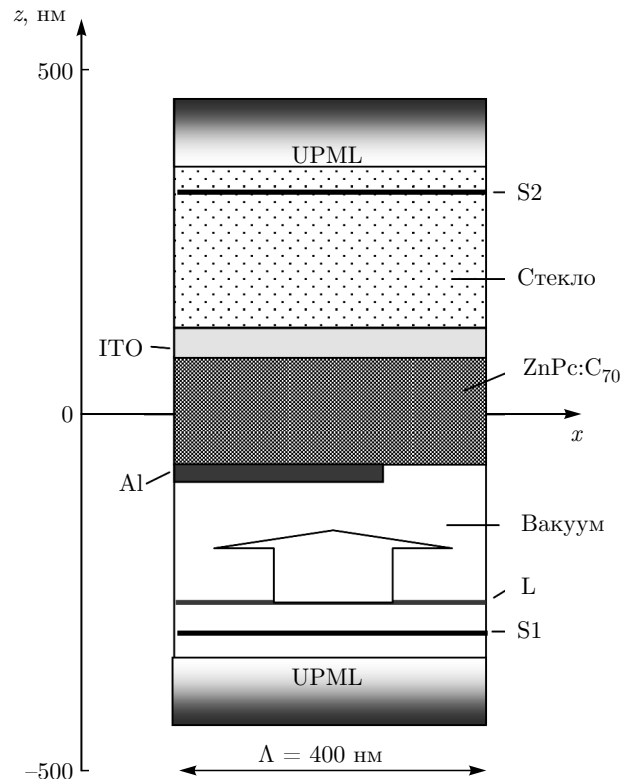


Рис. 4. Схема моделируемой слоистой структуры в A-геометрии с расположением элементов в пространственном домене: L — источник света, S1 — сенсор поля отраженных волн, S2 — сенсор поля прошедших волн, L — источник однонаправленных (в направлении  $+z$ ) волн

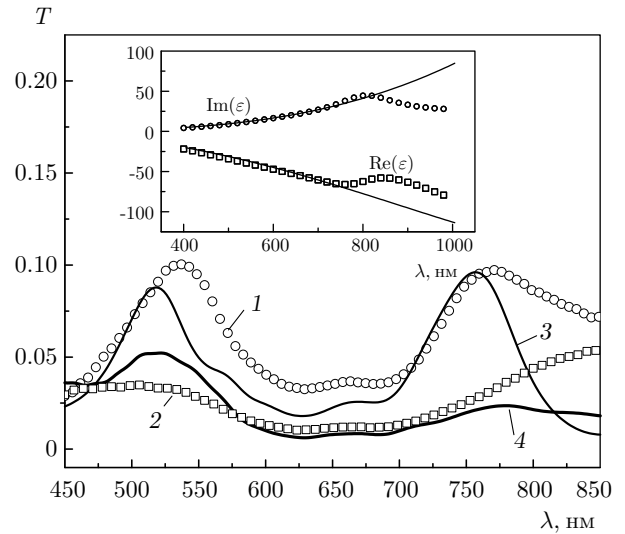
ли для ITO и Al. В основу моделей этих материалов были положены экспериментальные зависимости их комплексной диэлектрической проницаемости из работ [16, 17]. В итоге мы построили и численно изучили модель экспериментальной слоистой гибридной структуры, рис. 1а.

Поскольку наши слоистые структуры однородны в направлении штрихов решетки (ось  $y$ ), пространственные производные по координате  $y$  равны нулю и численное моделирование может быть ограничено двумерным случаем в плоскости  $xz$ , где ось  $x$  направлена вдоль волнового вектора решетки, а ось  $z$  — вдоль нормали к слоям структуры. Моделирование осуществлялось в пределах пространственного домена с размером  $x$  равным периоду решетки  $\Lambda = 400$  нм, рис. 4. При этом на границах  $x$  пространственного домена задавались периодические граничные условия, что эквивалентно бесконечной протяженности структуры в направлении  $x$ . В направлении  $z$  моделируемый размер составлял примерно один микрон (нижняя граница  $z = -430$  нм, верхняя  $z = +430$  нм). Пространственное разре-

ние в вычислениях по обоим направлениям составляло 5 нм. В центре домена ( $z = 0$ ) находится середина пленки ZnPc:C<sub>70</sub> толщиной 170 нм. Далее при  $z = +85$  нм начинался слой ИТО толщиной 50 нм, за которым все оставшееся пространство заполнялось средой с нулевым поглощением и показателем преломления  $n = 1.52$  (это соответствует среде из стекла; для стекла спектральная дисперсия не учитывалась). Алюминиевая решетка начинается при  $z = -85$  нм (внешняя поверхность пленки ZnPc:C<sub>70</sub>) и распространяется на толщину 30 нм. Оставшаяся часть пространства в отрицательном направлении  $z$  соответствовала вакууму. В зависимости от моделируемой геометрии виртуальный источник света ( $L$ ) помещался либо в вакууме перед решеткой ( $A$ -геометрия, рис. 4), либо в стекле — перед слоем ИТО ( $B$ -геометрия). На границах  $z$  домена размещались специальные поглощающие слои UPML (uniaxial perfectly matched layers) [15]. Эти слои исключали отражение электромагнитных волн от границ  $z$  моделируемого пространственного домена.

Для виртуальной регистрации электромагнитного поля во времени использовались два линейных виртуальных «датчика» ( $S1, S2$  на рис. 4). Эти датчики размещались по обе стороны виртуальной слоистой структуры (в стекле и в вакууме). Один из датчиков регистрировал поле прошедших через слоистую структуру волн, а другой — отраженных волн. Данные об изменении компонент электромагнитного поля во времени, регистрируемые датчиками, использовались в данной работе для вычисления спектров  $z$ -компонент вектора Пойтинга и затем — спектров пропускания и отражения. Кроме того, эти же данные использовались для вычисления спектров в нулевом порядке дифракции (вдоль нормали к слоям), что важно в нашем случае для сравнения с экспериментом.

Линия виртуального источника света ( $L$ , рис. 4) помещалась либо в вакуум ( $A$ -геометрия), либо в стекло ( $B$ -геометрия). На рис. 4 показана  $A$ -геометрия. В моделировании использовался однонаправленный импульсный источник линейно-поляризованного света. Соответственно датчик, регистрирующий отраженный свет, всегда располагался за источником света. Световой импульс имел гауссову форму с частотой заполнения, соответствующей длине волны 700 нм. Длительность импульса составляла несколько фемтосекунд, что определяет широкий спектр излучения. Это позволяло получать оптические спектры во всем интересующем нас спектральном диапазоне длин волн от 350 нм до 1000 нм.



**Рис. 5.** Экспериментальные (1, 2) и модельные (3, 4) спектры пропускания в нулевом порядке дифракции слоистой гетероструктуры для  $A$ -геометрии. Кривые 1, 3 и 2, 4 соответствуют ТМ- и ТЕ-поляризации света. На вставке показаны спектральные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости алюминия (сплошными кривыми показаны зависимости, использованные в нашем моделировании, а кривые, обозначенные квадратами и кружками, — экспериментальные данные согласно [17])

Спектральное разрешение в методе FDTD определяется суммарным временем регистрации электромагнитного поля. В нашем случае это время выбиралось таким, чтобы спектральное разрешение соответствовало экспериментальному разрешению оптоволоконного спектрометра, т. е. было не хуже нескольких нанометров во всем спектральном диапазоне.

### 3.2. Результаты численного моделирования и их обсуждение

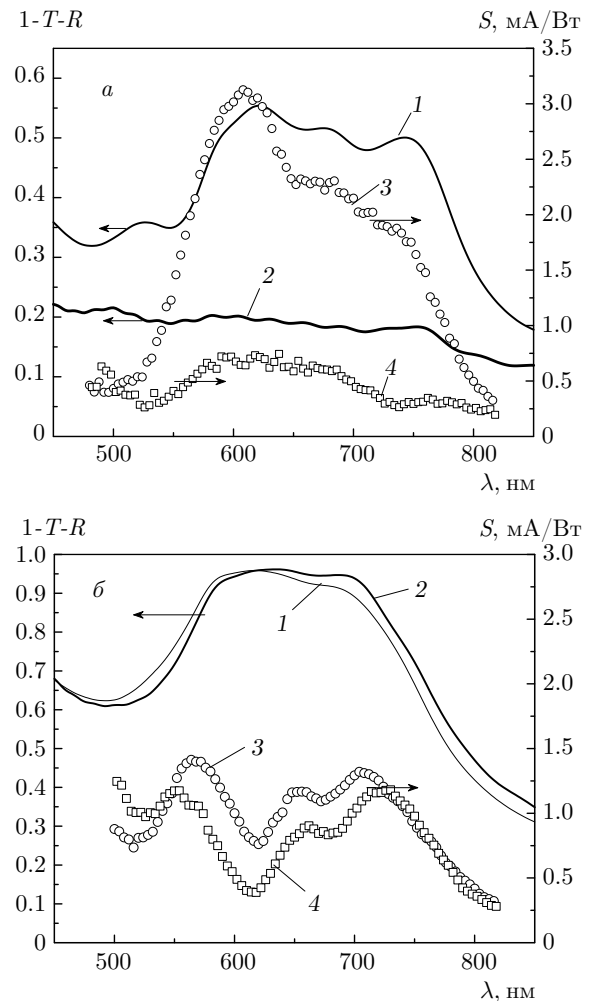
Рисунок 5 иллюстрирует модельные и экспериментальные спектры пропускания для слоистой гетероструктуры, показанной на рис. 1а. Отметим, что мы не варьировали геометрические параметры решетки (период и скважность) с целью получения наилучшего согласия с экспериментом, а использовали целевые параметры, которые были заданы в цифровом шаблоне для управления процессом ионного травления решеток. Поэтому с учетом экспериментальных погрешностей, относящихся к параметрам алюминиевой решетки и толщине слоя Al, мы рассматриваем рассчитанные спектры коэффи-

циента пропускания как хорошо согласующиеся с измеренными спектрами. В случае моделируемого спектра для ТМ-поляризации (кривая 3) в окрестности длин волн 520 нм и 750 нм имеют место характерные максимумы пропускания света. Моделируемые и экспериментальные коэффициенты пропускания в этих характерных спектральных поддиапазонах очень близки. В экспериментальном спектре эти максимумы примерно на 15 нм сдвинуты в длинноволновую область спектра, что легко объясняется как экспериментальными погрешностями изготовления решетки (погрешностью в периоде и толщине слоя Al), так и неточностями в модельном описании алюминия. Заметные расхождения начинаются на длинах волн более 800 нм, что может быть отнесено к неточности модели для Al. На вставке к рис. 5 сплошными линиями показаны использованные нами модельные зависимости реальной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости Al. Эти зависимости хорошо согласуются с экспериментальными [17] в диапазоне длин волн 400–800 нм, но имеют заметные отклонения в длинноволновом диапазоне (свыше 800 нм). Следует отметить, что экспериментальные данные для фотоэлектрического эффекта получены нами для диапазона длин волн 450–800 нм, поэтому отмеченная неточность нашей модели алюминия в более длинноволновом диапазоне принципиального значения не имеет.

В случае ТЕ-поляризованного света, как и в эксперименте (кривая 2, рис. 5), модельные коэффициенты пропускания (кривая 4) оказываются меньшими в сравнении с таковыми для ТМ-поляризованного света (кривая 3). Таким образом, моделирование адекватно описывает спектральные зависимости как для ТМ-, так и для ТЕ-поляризованного света. Отметим, что хорошее согласие с экспериментом получено как для *A*-геометрии, так и для *B*-геометрии.

Численное моделирование позволило рассчитать как спектры коэффициента пропускания ( $T$ ), так и спектры коэффициента отражения ( $R$ ). Это, в свою очередь, позволило найти спектральные зависимости доли поглощенной энергии ( $1-T-R$ ) для *A*- и *B*-геометрий, рис. 6.

В случае *A*-геометрии (свет падает со стороны решетки) доля поглощенного ТМ-поляризованного света (кривая 1, рис. 6а) достигает 60% ( $\lambda = 600$  нм) от энергии падающего пучка. И это несмотря на то, что доля щелей в общей площади, занимаемой решеткой, составляет всего 30%. В случае ТЕ-поляризованного света доля поглощенной энергии в среднем в два раза меньше (кривая



**Рис. 6.** Спектры доли поглощенной энергии ( $1-T-R$ ) для ТМ-кривые (1) и ТЕ-(кривые 2) поляризованного света и спектры ампер-ваттной фоточувствительности, измеренные соответственно для ТМ-(кривые 3) и ТЕ-(кривые 4) поляризованного света, при возбуждения фототока в случае *A*-геометрии (рис. а, облучение со стороны Al-электрода) и *B*-геометрии (рис. б, облучение со стороны ITO-электрода)

2, рис. 6а), что связано с сильным отражением света этой поляризации от решетки. Анализ распределения оптического поля показывает [12], что принципиальное различие между распространением ТМ- и ТЕ-поляризованного света обусловлено тем, что в случае ТМ-поляризации эффективно возбуждаются плазмонные поверхностные волны. В нашем случае это и является причиной более эффективного поглощения ТМ-поляризованного света при его меньшем отражении в сравнении с ТЕ-поляризацией.

Экспериментальные спектры фотоэлектрического отклика (кривые 3, 4, рис. 6а) хорошо коррелиру-

ют со спектрами доли поглощенной энергии в *A*-геометрии. Сильная наблюдаемая разница в фоточувствительности при возбуждении фототока ТМ- и ТЕ-поляризованным светом в этой геометрии в значительной степени вызвана именно разницей в доле поглощенной энергии. Тем не менее, поскольку отношение ампер-ваттных чувствительностей для ТМ- и ТЕ-режимов возбуждения, например, на длине волны 600 нм составляет  $S_{A,ТМ}/S_{A,ТЕ} \approx 6$ , а отношение поглощенных энергий около 3 (см. кривые 1, 2 рис. 6а), то понятно, что существует и дополнительный механизм усиления эффективности преобразования световой энергии. Этот дополнительный вклад мы связываем с особенностями приповерхностного распределения электромагнитного поля [12], обусловленного поверхностными плазмонными состояниями.

Для *B*-геометрии (когда свет падает со стороны ИТО-электрода) доля поглощенной энергии как для ТМ-, так и для ТЕ-поляризованного света в области 600–700 нм приближается к единице (кривые 1, 2 на рис. 6б), что заметно больше чем в случае *A*-геометрии даже для ТМ-поляризованного света. Тем не менее, несмотря на это, ампер-ваттная фотоэлектрическая чувствительность в *B*-геометрии (кривые 3, 4 на рис. 6б) существенно ниже, чем в *A*-геометрии. Это говорит о том, что в *B*-геометрии эффективность преобразования световой энергии в фототок существенно ниже, чем в *A*-геометрии. Если учесть, что в *A*-геометрии, когда, например, на длине волны 600 нм поглощается 60% ТМ-поляризованного света, значение ампер-ваттной чувствительности  $S_{A,ТМ} \approx 3$  мА/Вт, а в *B*-геометрии при почти 100% поглощении  $S_{B,ТМ} \approx 1$  мА/Вт, то получаем, что эффективность преобразования световой энергии в *A*-геометрии примерно в пять раз выше, чем в *B*-геометрии. Столь значимая разница подтверждает уже высказанную выше гипотезу о том, что создающие фототок заряды преимущественно образуются вблизи алюминиевой решетки. Кроме того, хоть и не в такой степени, как для *A*-геометрии, в случае *B*-геометрии ампер-ваттная чувствительность для ТМ-поляризации в области 580–700 нм тоже заметно выше, чем для ТЕ-поляризации. Это также указывает на значимость плазмонных поверхностных мод, возбуждаемых только ТМ-поляризованным светом.

Резюмируя изложенные результаты, можно сделать вывод о том, что ампер-ваттная фоточувствительность определяется не только общей долей энергии, поглощенной в фотоэлектрической структуре, но и поляризацией возбуждающего излу-

чения, а также тем, в каком месте структуры эта энергия преимущественно поглощается. Наибольшая эффективность фотоэлектрического преобразования реализуется при возбуждении ТМ-поляризованным светом со стороны алюминиевых субволновых решеток. В этом случае, благодаря способности ТМ-поляризованного света к генерированию поверхностных плазмонных состояний, отражение ТМ-поляризованного света существенно снижается по сравнению со светом ТЕ-поляризации. В результате световая энергия эффективно проникает в объем органической пленки, граничащей с алюминиевой решеткой. Кроме того, плазмонные поверхностные волны способствуют более эффективной генерации фотозарядов именно у границы органической пленки с алюминиевой решеткой. В результате, при падении света со стороны алюминиевой решетки эффективность фотоэлектрического преобразования энергии ТМ-поляризованного света оказывается многократно выше, чем в случае света ТЕ-поляризации.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, мы исследовали фотоэлектрический эффект в структуре на основе смеси органических полупроводников ZnPc:C<sub>70</sub> с алюминиевой субволновой решеткой в двух геометриях: *A* и *B*, различающихся направлением распространения возбуждающего светового пучка. В геометрии *A* свет падал со стороны решетки, а в геометрии *B* — со стороны прозрачного ИТО-электрода. Обнаружено, что эффективность фотоэлектрического преобразования в геометрии *A* многократно превышает таковую в геометрии *B*. Однако это имеет место лишь для ТМ-поляризованного света, который в *A*-геометрии более эффективно поглощается структурой по сравнению с ТЕ-поляризованным светом. Поскольку ТМ-поляризованный свет в отличие от ТЕ-поляризованного возбуждает плазмонные состояния, более эффективное поглощение и генерирование фотоэлектрического отклика мы связываем именно с плазмонными поверхностными волнами.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.



## ЛИТЕРАТУРА

1. K.-J. Baeg, M. Binda, D. Natali et al., *Adv. Mater.* **25**, 4267 (2013).
2. E. Manna, T. Xiao, J. Shinar, and R. Shinar, *Electronics* **4**, 688 (2015).
3. В. А. Миличко, А. С. Шалин, И. С. Мухин и др., *УФН* **186**, 801 (2016).
4. В. А. Бендерский, Е. И. Кац, *ЖЭТФ* **154**, 662 (2016).
5. J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **17**, 66 (2005).
6. B. Kippelen and J.-L. Bredas, *Energy & Environ. Sci.* **2**, 251 (2009).
7. K. Snops, B. P. Rand, D. Cheyns, B. Verreert, M. A. Empl, and P. Heremans, *Nature Commun.* **5**, 3406 (2014).
8. C.-F. Lin, M. Zhang, S.-W. Liu, T.-L. Chiu, and J.-H. Lee, *Int. J. Mol. Sci.* **12**, 476 (2011).
9. H. A. Atwater and A. Polman, *Nature Mater.* **9**, 205 (2010).
10. J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai et al., *Nature Mater.* **9**, 193 (2010).
11. C. Min, J. Li, G. Veronis et al., *Appl. Phys. Lett.* **96**, 133302 (2010).
12. В. В. Лазарев, Л. М. Блинов, И. В. Симдянкин, С. Г. Юдин, В. В. Артемов, М. В. Горкунов, С. П. Палто, *Письма в ЖЭТФ* **107**, 491 (2018).
13. С. П. Палто, А. В. Алпатова, А. Р. Гейвандов и др., *Опт. и спектр.* **124**, 210 (2018).
14. S. P. Palto, M. I. Barnik, V. V. Artemov et al., *J. Appl. Phys.* **117**, 223108 (2015).
15. <http://empossible.net/academics/emp5304/>.
16. H. Fujiwara and M. Kondo, *Phys. Rev. B* **71**, 075109 (2005).
17. A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, *Appl. Opt.* **37**, 5271 (1998).