

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФТАЛОЦИАНИНА ЦИНКА: ОПТИКА, ШТАРК-СПЕКТРОСКОПИЯ, ФОТОВОЛЬТАИКА

© 2019 г. Л. М. Блинов^{1,*}, В. В. Лазарев¹, С. Г. Юдин¹, С. П. Палто¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: lev39blinov@gmail.com

Поступила в редакцию 07.05.2018 г.

После доработки 07.05.2018 г.

Принята к публикации 15.05.2018 г.

Приведены результаты спектральных исследований относительно редко используемого органического полупроводника фталоцианина цинка (ZnPc), одного из лучших донорных материалов в области солнечной энергетики. Изучение спектральных особенностей ZnPc проведено в трех разных направлениях: оптические измерения спектров поглощения тонких пленок, штарк-спектроскопия с информацией о дипольных моментах и поляризуемостях молекул в твердой фазе, а также изучение фотовольтаического эффекта в простой гетероструктуре с ZnPc в условиях вариации толщины активного слоя.

DOI: 10.1134/S0023476119020073

ВВЕДЕНИЕ

Органические полупроводники все активнее внедряются во многие области современной физики, где используются светодиоды, полевые транзисторы, ячейки памяти, фотодетекторы и солнечные элементы. Отдельный интерес представляют комбинации органических материалов с неорганическими частицами [1–3]. Органические материалы разделяются на два класса – полимеры и низкомолекулярные соединения. В последние десятилетия и те и другие смешиваются с различными фуллеренами с использованием этих смесей в объемных гетеропереходах при эффективной генерации экситонов [4, 5]. Среди низкомолекулярных соединений большую роль играют фталоцианины металлов (FePc, CoPc, NiPc, CuPc, ZnPc), а также фталоцианин H₂Pc – материалы весьма популярные для полевых транзисторов и солнечных элементов. Однако в смесях трех первых фталоцианинов (FePc, CoPc, NiPc) с фуллереном C₆₀ подвижность дырок оказалась на порядок ниже, чем в смесях с комплексами CuPc, ZnPc и H₂Pc [6]. В обзоре [7] было приведено свыше сотни активных фотовольтаических структур, где использовались смеси фуллеренов с фталоцианином меди, но ZnPc, к сожалению, использовался только в нескольких похожих структурах.

ZnPc еще мало исследован и может проявить свои особые свойства в сравнении с другими фталоцианинами, и не только в фотовольтаике. Например, в [8] авторами использован новый метод фурье-спектроскопии для изучения фотозлектрических свойств (спектральная чувствитель-

ность, быстродействие и др.) смесевых тонкопленочных структур, а именно ZnPc:C₆₀. В [9] наблюдалась сильная анизотропия плазмонного возбуждения фототока в смесевой композиции ZnPc:C₆₀ в структуре, которая содержит алюминиевую субволновую решетку. Кроме того, в ZnPc имеется спектральная область оптического поглощения, более протяженная (от 550 до 900 нм), чем в других фталоцианинах [10]. В настоящей работе вначале обсуждаются измеренные спектральные оптические свойства изначального ZnPc, которые сравниваются с результатами, полученными для этого соединения в [10, 11]. Затем исследуется эффект Штарка в ZnPc, что позволяет определить сложную структуру спектра поглощения, и определяются разности дипольных моментов $\Delta\mu$ и поляризуемостей $\Delta\alpha$ между возбужденными и основным состояниями молекул ZnPc для отдельных полос поглощения. Ранее при измерениях эффекта Штарка в ZnPc [12] величины $\Delta\mu$ и $\Delta\alpha$ не были получены. Наконец, экспериментально измерены спектральные кривые фоточувствительности и проведена оценка времени пробега дырок в зависимости от толщины слоев ZnPc.

ОПТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ZnPc

Пленка полупроводника α -ZnPc (НИОПИК, Москва) формировалась на стеклянной подложке толщиной 2 мм методом термического вакуумного испарения исходного порошка при давлении 2×10^{-5} Торр. Затем определялась толщина относительно толстых слоев ZnPc с использованием

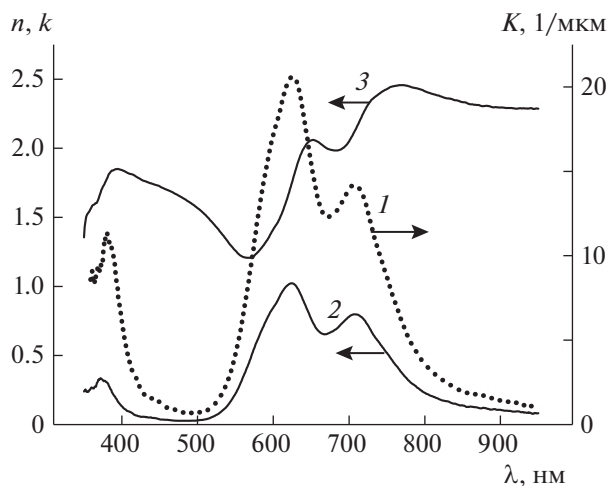


Рис. 1. Кривая 1 соответствует спектральному коэффициенту поглощения пленки ZnPc толщиной $d = 87$ нм (масштаб справа от 0 до 25 мкм^{-1}). Кривые 2 и 3 соответствуют спектральным показателям поглощения $k(\lambda)$ и преломления $n(\lambda)$ пленки ZnPc в масштабе 0–2.5.

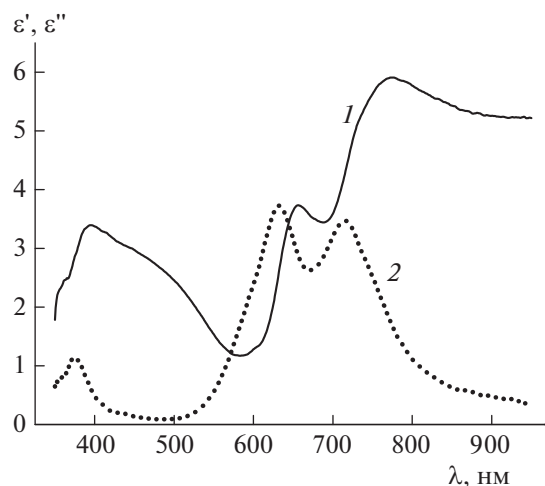


Рис. 2. Спектральные зависимости действительной $\epsilon'(\lambda)$ (кривая 1) и мнимой $\epsilon''(\lambda)$ (кривая 2) компонент комплексной диэлектрической проницаемости ZnPc $\epsilon = \epsilon'(\lambda) + i\epsilon''(\lambda)$.

интерферометра Линника (МИИ-4). Для получения оптических параметров выбран образец пленки толщиной $d = 87$ нм. На спектрометре AvaSpec-2048 измерена оптическая плотность слоя ZnPc в интервале длин волн $\lambda = 350\text{--}950$ нм с максимумом $D = 0.75$ на длине волны 624 нм. С использованием известной связи между оптической плотностью D и толщиной слоя d найдена спектральная зависимость коэффициента поглощения ZnPc:

$$K(\lambda) = \frac{D(\lambda)}{d \lg e}. \quad (1)$$

На рис. 1 (кривая 1) показана зависимость $K(\lambda)$ с максимумом $K = 20.5 \text{ мкм}^{-1}$ на $\lambda = 624$ нм; практически такие же значения $K(\lambda)$ были получены в [11]. С помощью $K(\lambda)$ легко вычислить спектральный показатель поглощения $k(\lambda) = \lambda K(\lambda)/4\pi$ (кривая 2 на рис. 1).

С учетом $K(\lambda)$ и соотношений Крамерса–Кронига в интервале длин волн от $\lambda_{\min} = 450$ до $\lambda_{\max} = 950$ нм рассчитана зависимость спектрального коэффициента преломления $n(\lambda)$:

$$n(\lambda) = n_{\max} + \frac{1}{2\pi^2} P \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{K(\lambda')}{1 - (\lambda'/\lambda)^2} d\lambda'. \quad (2)$$

Здесь параметр $n_{\max} = 1.8$, определяющий фоновое значение показателя преломления, связанное с интегралом по части спектра $\lambda > 950$ нм, для которой измерения не проводились, был уточнен методом спектральной эллипсометрии [10]. Спектральная зависимость $n(\lambda)$, полученная в результате интегрирования, представлена кривой 3

на рис. 1. Используя спектры показателей преломления $n(\lambda)$ и поглощения $k(\lambda)$, можно получить спектральные зависимости действительной $\epsilon'(\lambda)$ и мнимой $\epsilon''(\lambda)$ компонент комплексной диэлектрической проницаемости ϵ :

$$\begin{aligned} \epsilon = \epsilon' + i\epsilon'', \quad \epsilon'(\lambda) &= n(\lambda)^2 - k(\lambda)^2, \\ \epsilon''(\lambda) &= 2n(\lambda)k(\lambda). \end{aligned} \quad (3)$$

На рис. 2 показаны значения спектральных компонент диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\lambda)$ (кривая 1) и $\epsilon''(\lambda)$ (кривая 2) для ZnPc, рассчитанные по формулам (3).

ШТАРК-СПЕКТРОСКОПИЯ

Как известно, индивидуальные молекулы фталоцианинов металлов с симметрией D_{4h} не имеют дипольных моментов ни в основном, ни в возбужденном состояниях. В данном разделе измерены разности дипольных моментов $|\Delta\mu| = |\mu_e - \mu_g|$ и поляризуемостей $\Delta\alpha = \alpha_e - \alpha_g$ между возбужденными (μ_e, α_e) и основным (μ_g, α_g) состояниями в молекулярных поликристаллических пленках ZnPc. Для этого используется эффект Штарка, связанный с изменением электронных переходов в материале ZnPc под действием света и электрического поля. При включении напряжения в образцах органических полупроводников можно измерять слабые изменения в спектрах поглощения света, связанные с переходами молекул в возбужденные экситонные состояния. Часто эффект Штарка также ассоциируют с *электропоглощением*, так как этот эффект приводит к изменению поглощения в электрическом поле.

Для экспериментального образца использовалась стеклянная подложка, покрытая прозрачным слоем ИТО (диоксид $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$) толщиной 90 нм. Активный слой ZnPc толщиной 100 нм наносился на ИТО вакуумным напылением, оптическая плотность слоя измерялась спектрометром AvaSpec-2048. Для выявления характерных спектральных полос поглощения использовалась компьютерная программа, разработанная С.П. Палто, которая позволяет описать одновременно спектры поглощения и эффекта Штарка минимально возможным количеством электронных переходов [13]. На рис. 3 расчетный спектр оптической плотности (сплошная кривая Fitting D), составленный суммой спектров (ΣG_i) восьми гауссианов, идеально совпадает с экспериментальным спектром D (обозначен крестами) оптической плотности пленки ZnPc (в отсутствие поля). Каждый гауссиан имеет форму

$$G_i = D_i \exp \left[- \left(\frac{\nu - \nu_i}{\Delta \nu_i} \right)^2 \right]. \quad (4)$$

Используемые гауссианы показаны на рис. 3 (сплошные кривые 1–8), максимальные значения оптической плотности D_i для каждого гауссиана приведены в третьем столбце табл. 1. Важно, что в данном случае количество отдельных полос является минимально возможным для удовлетворительного описания экспериментального спектра эффекта Штарка, который обсуждается ниже.

После приготовления пленки ZnPc и измерений спектров оптической плотности сверху на слой ZnPc в вакууме напылялся полупрозрачный слой алюминия. Теперь слои ИТО и Al являются электродами для подключения образца в электрическую схему и проведения электрооптических измерений на автоматизированной спектральной установке с монохроматором МДР-23.

Приложение к образцу переменного поля $E \sin \omega t$ ($\omega = 2\pi f$, где $f = 300$ Гц – частота прерывания света) вызывает периодические спектральные сдвиги отдельных полос поглощения на величину $\Delta \nu$, зависящую от разности дипольных моментов $\Delta \mu_i = \mu_{e,i} - \mu_{g,i}$ и поляризуемостей $\Delta \alpha_i = \alpha_{e,i} - \alpha_{g,i}$ между возбужденными и основным состояниями электронных переходов в кристаллической среде. Спектральные сдвиги приводят к спектрально-зависимой модуляции оптической плотности $\Delta D(\nu) = D_E(\nu) - D_0(\nu)$, где подстрочные индексы E и 0 указывают соответственно на наличие и отсутствие электрического поля. Глубина модуляции оптической плотности измеряется методом синхронного детектирования. В центросимметричном поликристаллическом материале, каким и является ZnPc, эффект электропоглощения квадратичен по полю и наблюдается только на удвоенной частоте приложенного переменного

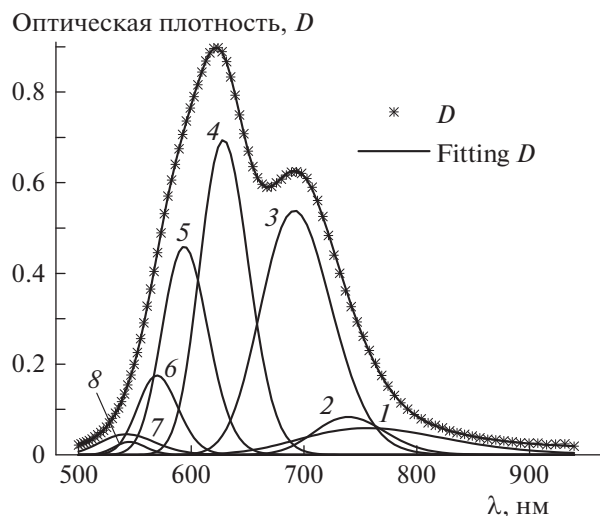


Рис. 3. Экспериментальный спектр (обозначенный крестиками) оптической плотности D слоя (~100 нм) ZnPc практически идеально совпадает с расчетным спектром (сплошная кривая) оптической плотности Fitting D , равным сумме восьми отдельных гауссианов (сплошные кривые 1–8) с максимумами D_i , указанными в табл. 1.

го напряжения. Спектральная кривая электропоглощения, полученная при эффективном значении модулирующего напряжения внешнего источника $U_{\text{эф}} = 5$ В, показана на рис. 4 (кривая 1).

При измерениях пучок света падал нормально к поверхности пленки. В этом случае для глубины модуляции оптической плотности одиночной спектральной полосы справедлива формула, приведенная в [13–15]:

$$\Delta D_{2\omega}(\nu) = \frac{1}{2\sqrt{2}} E^2 \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 \times \left[\frac{(\Delta \mu)^2}{5(hc)^2} \frac{\partial^2 D}{\partial \nu^2} + \frac{\Delta \alpha}{hc} \frac{\partial D}{\partial \nu} \right], \quad (5)$$

Таблица 1. Параметры отдельных полос поглощения пленки ZnPc

Полоса поглощения	λ , нм	D_i	$\Delta \alpha_i$, Å ³	$\Delta \mu_i$, Д	ν , МКМ ⁻¹
1	756	0.0588	6570	22.8	1.322
2	739	0.0834	3390	3.4	1.353
3	692	0.5385	-2560	8.68	1.446
4	628	0.6944	-44.1	6.16	1.591
5	594	0.4593	-657	5.59	1.684
6	570	0.175	-29.8	8.25	1.756
7	545	0.0453	-1370	4.09	1.843
8	543	0.0283	1130	5.13	1.834

Примечание. D_i – максимальные значения оптической плотности каждого из гауссианов, $\Delta \alpha_i$ – изменения поляризуемости, $\Delta \mu_i$ – изменения дипольного момента, $\nu = 1/\lambda$ – волновое число. Параметры подгонки: $\epsilon = 2.5$, $d = 100$ нм, $U_{\text{эф}} = 5$ В.

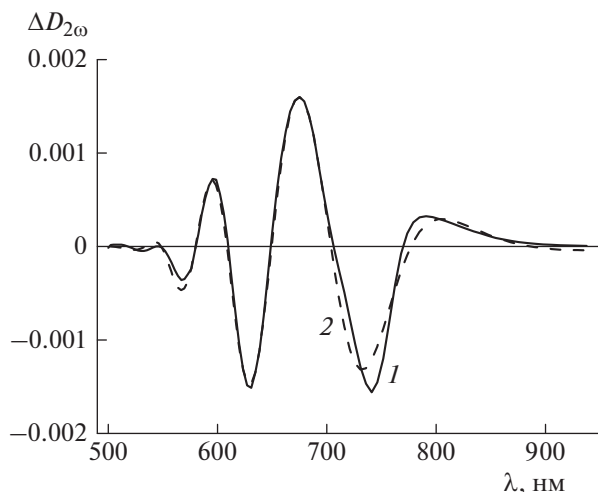


Рис. 4. Экспериментальный спектр (сплошная кривая 1) квадратичной добавки к оптической плотности слоя ZnPc (~100 нм) и расчетный спектр (штриховая кривая 2) той же добавки, полученный подгонкой к экспериментальному спектру с помощью восьми гауссианов. Для обеих кривых эффективное значение модулирующего напряжения $U_{эф} = 5$ В.

где E – эффективное значение макроскопического внешнего поля, c – скорость света в вакууме, h – постоянная Планка, $(\epsilon + 2)/3$ – фактор локального поля Лоренца. Как уже отмечалось, для описания спектра электропоглощения $\Delta D_{2\omega}(\nu)$ потребовалось восемь полос гауссовой формы, и это число определяет минимально возможное количество электронных переходов, с помощью которых может быть удовлетворительно описан спектр электропоглощения на рис. 4, где кривая 2 представляет собой суперпозицию вкладов от каждой гауссовой полосы:

$$\Delta D_{i,2\omega}(\nu) = \frac{1}{2\sqrt{2}} E^2 \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 \times \sum_i \left[\frac{(\Delta\mu_i)^2}{5(hc)^2} \frac{\partial^2 G_i}{\partial \nu^2} + \frac{\Delta\alpha_i}{hc} \frac{\partial G_i}{\partial \nu} \right]. \quad (6)$$

Отметим, что на рис. 3 и 4 спектры показаны в зависимости от длины волны, что соответствует эксперименту и является более привычным, в то время как обработка данных выполнялась в пространстве волновых чисел (ν).

В табл. 1 приведены вычисленные для отдельных полос значения разностей дипольных моментов $\Delta\mu_i$ и поляризуемостей $\Delta\alpha_i$ между возбужденными и основными состояниями в ZnPc, полученные в результате подгонки расчетного спектра эффекта Штарка к экспериментальному (рис. 4). Все значения, приведенные в табл. 1, хорошо согласуются с энергетическими уровнями возбужденных состояний, в том числе с переносом заряда. Разности дипольных моментов $\Delta\mu_i$ определя-

ются вторыми производными в уравнении (6), и их величины тесно связаны с моментами перехода электронов и формирования экситонов в этих состояниях. Значения $\Delta\alpha_i$ определяются первыми производными и оказываются очень большими, поскольку в возбужденном состоянии кристалла поляризуемость включает в себя и объем экситона [16].

Отметим, что именно на длинноволновом и коротковолновом краях спектра оптической плотности ZnPc имеются слабые полосы поглощения (гауссианы 1, 8), которые характеризуются большими положительными значениями изменений дипольного момента $\Delta\mu_i$ (22.8 и 5.1 Д) и поляризуемости $\Delta\alpha_i$ (6570 и 1130 Å³). Это свойство говорит о том, что во внешнем или встроенном электрическом поле при световом воздействии данные состояния будут обладать и высоким индуцированным дипольным моментом, что, несомненно, должно сказаться и на фотоэлектрическом отклике в случае модулированного светового потока. В следующем разделе наблюдаются интересное расширение по спектру и усиление фоточувствительности толстого слоя (~100 нм) образца ZnPc именно на краях спектральной области слабого поглощения. По-видимому, усиление фотовольтаической чувствительности связано с сильным возбуждением экситонов и, как следствие, значительным увеличением поляризуемости активного слоя в этих спектральных областях ($\lambda = 756$ и 543 нм), что и выявляет штарк-спектроскопия.

ФОТОВОЛЬТАИКА

В органических структурах особое место занимают смесевые композиции, в которых, как правило, смешиваются донорные (например, фталоцианины) и акцепторные (фуллерены) материалы, образующие в объеме микроскопические p - n -переходы (так называемый объемный гетеропереход). Подбор материалов для таких композиций требует серьезных исследований свойств каждого компонента, образующего смесь. В настоящей работе изучаются фотоэлектрические свойства донорного материала ZnPc, поведение которого в фотовольтаических преобразователях исследовано недостаточно. Исследуются пять гетероструктур “стекло–ITO–C3–ZnPc–Al” с разной толщиной активного слоя ZnPc. Здесь C3 означает наличие трех сегнетоэлектрических монослоев, нанесенных методом Ленгмюра–Блоджетт. Этот материал (поливинилиденфторид-трифторэтилен – P(VDF-TrFE)) очень удобен для того, чтобы избежать локального короткого замыкания между электродами ITO и Al в процессе напыления алюминиевого электрода на тонкий фотоактивный слой. В образцах использовались

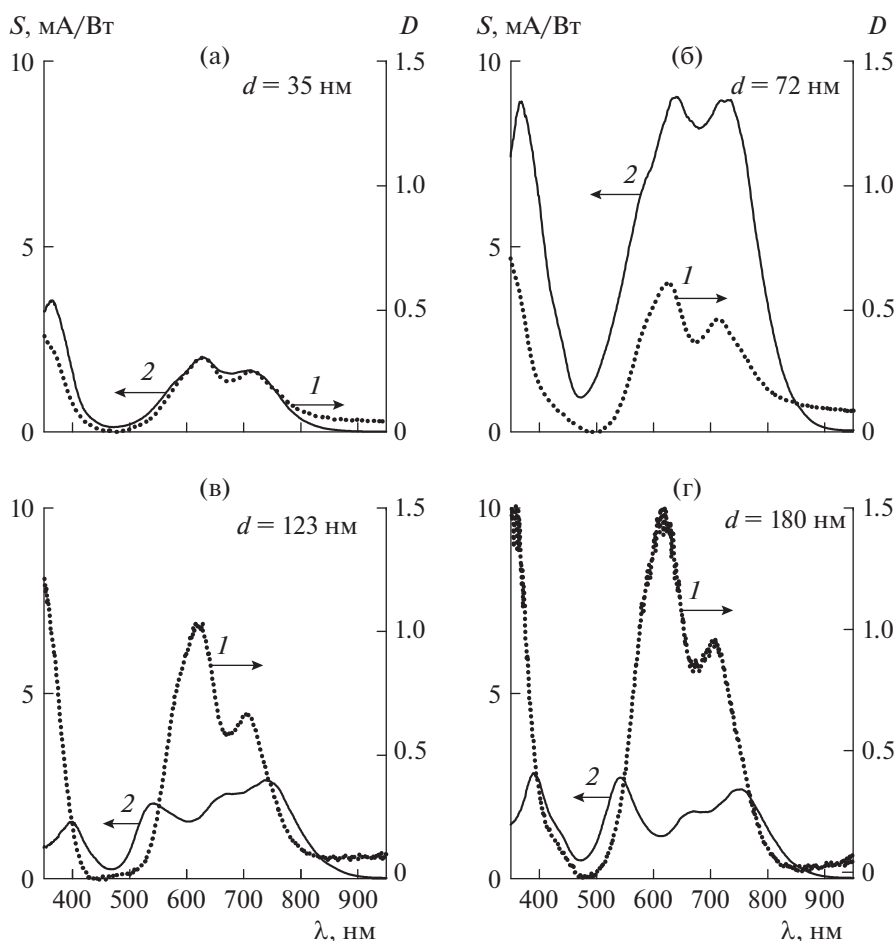


Рис. 5. Спектры оптической плотности D слоев ZnPc (пунктирные кривые 1) и фотовольтаической чувствительности S_{Ω} (сплошные кривые 2) четырех образцов с одинаковой слоевой структурой “ITO–C3–ZnPc–Al”, но разной толщиной фотоактивного слоя ZnPc: а – 35, б – 72, в – 123, г – 180 нм.

одинаковые стеклянные подложки размером $20 \times 24 \text{ мм}^2$ с нанесенными электродами ITO площадью $4 \times 4 \text{ мм}^2$. Пленки ZnPc напылялись в вакууме 10^{-5} Торр с навеской исходного порошка $m = 7.3, 4.6, 2.4, 2$ и 1 мг, затем измерялись спектры поглощения слоев ZnPc с помощью спектрометра Avantes-2048. В качестве верхнего электрода напыляли пленку алюминия толщиной ~ 30 нм. Измерения спектральной ампер-ваттной чувствительности осуществлялись с использованием монохроматора ЗМР-3, галогеновой лампы, механического модулятора света (обтюлятора) и системы кварцевых линз. Управляющий и измерительный модули установки включали в себя блок шагового двигателя для сканирования спектра по длинам волн, блок измерения фотосигнала и аналогово-цифровой блок с программным пакетом приборов PhysLab. В качестве калиброванного фотоприемника для измерения мощности лампы использовался паспортизированный кремниевый фотодиод.

На рис. 5 показаны спектры оптической плотности D и ампер-ваттной фотовольтаической чувствительности S_{Ω} , измеренные при частоте модуляции светового потока $F = \Omega/2\pi = 80$ Гц для пленок разной толщины. Оптическая плотность в максимуме изменяется от $D = 0.26$ до 1.5 в строгом соответствии с массой испаряемого порошка ZnPc (1 – 7.3 мг), использованного при вакуумном напылении. С помощью уравнения (1) получаем значения толщин образцов d от 35 до 180 нм. Иначе ведут себя спектры ампер-ваттной чувствительности S_{Ω} . При очень малой толщине активного слоя формы спектральных кривых $D(\lambda)$ и $S_{\Omega}(\lambda)$ (кривые 1 и 2) похожи друг на друга (рис. 5а), но, поскольку большая часть светового потока проходит сквозь образец, не поглощаясь активным слоем, фототок не достигает максимального уровня. На рис. 5б для образца с толщиной активного слоя $d = 72$ нм наблюдается максимальная величина $S_{\Omega} = 9$ мА/Вт, достигнутая в настоящей работе. Насколько известно авторам, это значение фотовольтаической чувствительности, полу-

Таблица 2. Параметры образцов, используемых при фотовольтаических измерениях

Образец	1	2	3	4	5
$D_{620\text{ нм}}$	0.3	0.42	0.6	1.02	1.48
d , нм	35	48	72	123	180
$S_{\Omega, 620\text{ нм}}$, мА/Вт	2	4.2	9	1.6	1.1
$Area$, мкм·мА/Вт	0.59	1.52	2.84	0.78	0.84
τ , мкс	0.16	0.31	0.7	2	4.4

Примечание. $D_{620\text{ нм}}$ – оптическая плотность ($\lambda = 620\text{ нм}$), d – толщина слоя ZnPc, $S_{\Omega, 620\text{ нм}}$ – фоточувствительность на $\lambda = 620\text{ нм}$, $Area$ – интегральная “площадь” (мкм·мА/Вт) под каждой из кривых 2 на рис. 5, τ – время пробега дырок через слой ZnPc.

ченное для фталоцианина ZnPc, самое высокое по сравнению с результатами исследований других металл-фталоцианинов.

На рис. 5в, где толщина слоя $d = 123\text{ нм}$, наблюдается необычное спектральное расширение фоточувствительности в обе стороны по λ с заметным провалом вблизи центральной части кривой $S_{\Omega}(\lambda)$, именно там, где находится максимум спектральной оптической плотности. Очевидно, что после развала экситонов с увеличением толщины фотоактивного слоя путь электронно-дырочных пар до электродов удлиняется и встроенное поле уменьшается. Поэтому значительное количество носителей зарядов в фотоактивном слое рекомбинирует, не достигая электродов. Еще более сильный эффект наблюдается на рис. 5г с толщиной активного слоя $d = 180\text{ нм}$.

Таким образом, спектральные краевые эффекты проявляются в усилении фоточувствительности в толстых слоях, начиная примерно с $d \approx 80\text{ нм}$. Эта ситуация имеет место на коротковолновом и длинноволновом краях спектра поглощения, где из-за малости оптической плотности экситоны возбуждаются более равномерно по толщине. Кроме того, как показали изложенные выше результаты исследований эффекта Штарка, именно в этих спектральных областях ($\lambda \sim 540$ и 750 нм) локализованы слабоинтенсивные полосы поглощения с переносом заряда и огромным изменением поляризуемости при переходах из основного в возбужденные состояния. Это приводит к возникновению условий для значительной генерации фототока смещения, связанного с поляризацией материала при переменном во времени световом потоке, воздействующем на образец.

В табл. 2 в первой строке представлены номера образцов от 1 до 5, добавлен не показанный на рис. 5 образец 2 с толщиной активного слоя $d = 48\text{ нм}$, чтобы заполнить брешь между образцами с толщинами слоев $d = 35$ и 72 нм . Во второй строке показана максимальная оптическая плотность $D_{620\text{ нм}}$ ($\lambda = 620\text{ нм}$) слоев ZnPc для всех об-

разцов. В третьей строке приведены значения толщин d соответствующих слоев, рассчитанные с помощью формулы (1). В четвертой строке даны значения фоточувствительности ($\lambda = 620\text{ нм}$) для всех образцов с максимумом 9 мА/Вт (для образца 3) и минимумом 1 мА/Вт (образец 5). В пятой строке приведены величины интегральной площади $Area$ (мкм·мА/Вт) под кривыми спектра фоточувствительности каждого из пяти образцов, рассчитанные для спектрального диапазона $\Delta\lambda = 0.95\text{--}0.45\text{ мкм}$ с соответствующими величинами S_{Ω} (мА/Вт) по вертикали. Видно, что максимальная интегральная площадь $Area = 2.84\text{ мкм мА/Вт}$ соответствует образцу 3, имеющему и максимальную спектральную чувствительность 9 мА/Вт. В нижней строке приведены времена пробега дырок τ (мкс) через слой ZnPc.

Время пробега свободных носителей зарядов до электродов можно оценить по формуле

$$\tau = \frac{d^2}{2\mu_h V}, \quad (7)$$

где d – толщина слоя ZnPc, $\mu_h = 9 \times 10^{-7}\text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ – подвижность дырок для ZnPc [6], значение $V = 0.35\text{ В}$ соответствует положительной разности работ выхода между ИТО- и Al-электродами (эта величина измерена методом компенсации внутреннего поля к нулю с помощью внешнего напряжения). Фактор 2 в формуле (7) уменьшает время пробега, так как большинство дырок пробегает несколько меньшую, чем d , часть пути [17]. В табл. 2 приведены значения пробега дырок τ для всех пяти образцов. Для образца 3 с оптимальной толщиной активного слоя $d = 72\text{ нм}$ время пробега дырок через весь слой $\tau \approx 0.7\text{ мкс}$, при этом величина внутреннего (встроенного) электрического поля достигает значений $E = V/d \approx 4.9 \times 10^6\text{ В/м}$. Времена релаксации дырок могут оказаться несколько меньше времени $\tau = 0.7\text{ мкс}$. Времена порядка от 1 до 5 мкс, соответствующие большим толщинам активного слоя, уже не позволяют всем дыркам достигать алюминиевого электрода, что сказывается на уменьшении фоточувствительности S_{Ω} (рис. 5в, 5г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены спектральные особенности фталоцианина цинка ZnPc, проявляющиеся в оптических, штарк-спектроскопических и фотовольтаических измерениях простых слоев наноструктур с индивидуальными слоями ZnPc.

Для измерений оптических параметров выбран образец пленки толщиной 87 нм и измерена оптическая плотность слоя ZnPc на спектрометре AvaSpec-2048 в интервале длин волн $\lambda = 350\text{--}950\text{ нм}$. С использованием формулы для коэффициента поглощения $K(\lambda)$ и соотношений Крамер-

са—Кронига рассчитан спектральный коэффициент преломления $n(\lambda)$ и значения спектральных компонент комплексной диэлектрической проницаемости.

Методом штарк-спектроскопии (электропоглощения) исследованы оптические и электрооптические свойства ZnPc. С помощью специальной программы спектры поглощения и электропоглощения разложены на отдельные гауссианы и подогнаны к соответствующим экспериментальным данным. Измерены разности дипольных моментов и поляризуемостей ($\Delta\mu_i$ и $\Delta\alpha_i$) между возбужденными (экситонными) и основным состояниями, характерными именно для поликристаллических пленок (табл. 1). При этом большие значения $\Delta\alpha_i$ наблюдаются на коротковолновом и длинноволновом краях спектра поглощения, где из-за малости оптической плотности экситоны возбуждаются более равномерно по толщине, что влияет на усиление фотовольтаического эффекта.

Исследована спектральная фоточувствительность ZnPc в пяти гетероструктурах “стекло—ITO—СЗ—ZnPc—Al” с разной толщиной активного слоя ZnPc (СЗ означает наличие трех сегнетоэлектрических монослоев, нанесенных методом Ленгмюра—Блоджетт). Разная толщина активного слоя определяет характер спектров ампер-ваттной фоточувствительности. Определены оптимальные для фотовольтаики толщины слоев ZnPc (~70 нм). При толщине активного слоя $d = 72$ нм наблюдается максимальное значение $S_{\Omega} = 9$ мА/Вт. Насколько известно авторам, это самое высокое значение фотовольтаической чувствительности для пленок индивидуального ZnPc по сравнению с другими фталоцианинами. Проведена оценка времен пробега дырок через слои разной толщины (табл. 2).

Исследования выполнены в рамках бюджетного финансирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алешин А.Н.* // Успехи физ. наук. 2013. Т. 183. № 6. С. 657.
2. *Миличко В.А., Шалин А.С., Мухин И.С. и др.* // Успехи физ. наук. 2016. Т. 186. № 8. С. 801.
3. *Паращук Д.Ю., Кокорин А.И.* // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII. № 6. С. 107.
4. *Kippelen B., Bredas J.-L.* // Energy Environ. Sci. 2009. V. 2. P. 251.
5. *Snops K., Rand B.P., Cheyns D. et al.* // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 3406.
6. *Terao Y., Sasabe H., Adachi C.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 103515.
7. *Lin C.-F., Zhang M., Liu S.-W. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2011. V. 12. P. 476.
8. *Палто С.П., Алпатова А.В., Гейвандов А.Р. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 124. № 3. С. 210.
9. *Лазарев В.В., Блинов Л.М., Симдянкин И.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. Вып. 8. С. 491.
10. *Liu Z.T., Kwok H.S., Djurišć A.B.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37. P. 678.
11. *Schechtman B.H., Spicer W.E.* // J. Mol. Spectrosc. 1970. V. 33. P. 18.
12. *Yoshida H., Tokuda Y., Koda T.* // Chem. Phys. 1986. V. 109. P. 375.
13. *Палто С.П., Сорокин А.В., Тевосов А.А. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 98. № 4. С. 627.
14. *Блинов Л.М., Лазарев В.В., Юдин С.Г. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120. № 2. С. 313.
15. *Kazaoui S., Minami N., Tanabe Y. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 7689.
16. *Köhler A., Bässler H.* Electronic Processes in Organic Semiconductors: an Introduction. Weinheim: Wiley-VCH, 2015. 424 p.
17. *Cowan S.R., Banerji N., Leong W.L. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. P. 1116.