

КОМПЛЕКСНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ФТАЛОЦИАНИНА
ЦИНКА, ФУЛЛЕРЕНА C_{70} И ИХ СМЕСЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ© 2020 г. Л. М. Блинов¹, В. В. Лазарев¹, С. Г. Юдин¹, С. П. Палто^{1,*}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: serguei.palto@gmail.com

Поступила в редакцию 17.06.2019 г.

После доработки 17.06.2019 г.

Принята к публикации 03.07.2019 г.

Изучены спектральные свойства органических полупроводников: фталоцианина цинка (ZnPc), фуллерена C_{70} и их смеси (ZnPc : C_{70}). Из спектров пропускания, измеренных в оптическом диапазоне 240–1050 нм, с использованием методов численного моделирования получены спектральные зависимости комплексных показателей преломления. Показано, что спектр показателя поглощения смесевой композиции не может быть представлен в виде линейной суперпозиции спектров индивидуальных компонент смеси. Различия между спектром показателя поглощения смесевой композиции и суперпозицией спектров индивидуальных компонент связываются с взаимодействием молекул фталоцианина цинка и фуллерена. Наиболее ярко это взаимодействие проявляется в длинноволновой области спектра, ассоциируемого с экситонными возбуждениями в ZnPc, где отмечается значительный рост показателя поглощения и действительной части комплексного показателя преломления.

DOI: 10.31857/S002347612001004X

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что донорные (D) и акцепторные (A) материалы более эффективно проявляют себя в фотоэлектрических эффектах в органических смесевых композициях по сравнению со слоевыми гетероструктурами [1, 2]. Это объясняется тем, что в смесевых композициях происходит взаимодействие близко расположенных D - и A -молекул, что приводит к образованию микрогетеропереходов или так называемых D/A -интерфейсов [3, 4]. Когда свет возбуждает атомы донора или акцептора, возникают френкелевские и транспортные экситоны [5]. В дальнейшем экситоны “уходят” от своих атомов, диссоциируя на электроны и дырки. Считается, что наиболее эффективно это происходит именно в области D/A -интерфейсов. Поэтому фототок более эффективно генерируется именно смесевыми структурами, в которых молекулярные D - и A -компоненты и их микрогетеропереходы распределены по всему объему смеси. Ранее авторами был детально изучен фотоэлектрический эффект в структурах на основе индивидуальных компонент ZnPc [6, 7] и C_{70} [8, 9], а также в нескольких слоевых структурах (ZnPc/ C_{70}). Однако недавно авторы получили весьма высокие значения квантовой эффективности фотоэлектрического эффекта именно в смесевой композиции ZnPc : C_{70} . Достигнуто

впечатляющее для органических материалов значение внешней квантовой эффективности, равное $\eta_{EQE} \sim 0.25$. При этом использована простейшая структура, когда пленку из смесевой композиции помещали между прозрачным ИТО- и алюминиевым электродами (структура типа ИТО/ZnPc : C_{70} /Al).

Акт поглощения фотона является первичным в фотоэлектрических явлениях. В связи с этим очень важной является информация о спектральных зависимостях комплексного показателя преломления для фотоэлектрически активных материалов. Эти данные необходимы для понимания и моделирования процессов поглощения и отражения света и соответственно для нахождения распределения оптического поля внутри сложных структур, включающих в себя не только пленки фотоэлектрически активных материалов, но и слои различных типов электродов. Актуальным является и вопрос о проявлении донорно-акцепторных взаимодействий в оптических спектрах поглощения.

В настоящей работе исследуются оптические свойства органических материалов, используемых в фотоэлектрических экспериментах. Для получения спектров комплексного показателя преломления измерены оптические спектры коэффициентов пропускания тонких пленок, со-

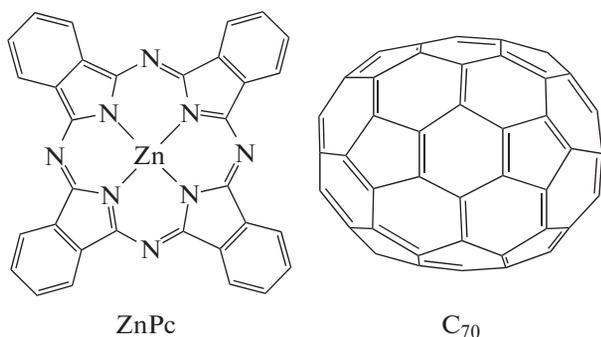


Рис. 1. Структурные формулы ZnPc и фуллерена C_{70} .

стоящих как из отдельных компонент ZnPc и C_{70} , так и из смесевых композиций ZnPc : C_{70} . Исследуемые пленки наносили на кварцевые подложки, измеряли их толщину и оптические спектры пропускания в широком спектральном диапазоне (240–1050 нм).

Извлечение спектральных зависимостей комплексного показателя преломления требует решения обратной оптической задачи с привлечением численных методов. В данной работе эта задача решается в несколько этапов с последовательным уточнением извлекаемых спектральных зависимостей. На первом этапе из спектров пропускания без учета отражения в нулевом приближении извлекаются спектральные зависимости показателя поглощения (мнимая часть показателя преломления). Далее, используя соотношение Крамерса–Кронига, определяется нулевое приближение для спектра действительной части комплексного показателя преломления. Наконец, полученные спектральные зависимости комплексного показателя преломления последовательно уточняются с привлечением численного моделирования – решением прямой оптической задачи и сравнением расчетного и экспериментального спектров пропускания. В результате находятся спектры комплексного показателя преломления в диапазоне 250–1000 нм для всех изучаемых материалов: ZnPc, C_{70} и смесевой композиции ZnPc : C_{70} .

В завершение спектры показателя поглощения для смесевых материалов анализируются в терминах линейной суперпозиции спектров показателя поглощения для отдельных компонент смеси, что позволяет судить о степени взаимодействия между молекулами ZnPc и C_{70} .

ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Пленки полупроводников ZnPc (НИОПИК, Москва), фуллерена C_{70} чистоты 99.88% (МГУ, Фуллерен-Центр) и их смесей формировали на подложках из плавленного кварца (толщиной 2 мм

и площадью 15×25 мм²) методом термического вакуумного испарения. Перед напылением пленок поверхности подложек подвергали механической очистке с использованием ацетона и этилового спирта. Испарители для вакуумного напыления изготавливали из листового молибдена толщиной 0.13 мм. Порошки ZnPc (1.7 мг), C_{70} (2 мг) и смесь ZnPc : C_{70} (3.8 мг) помещали в молибденовые испарители. В процессе термического испарения в вакууме при заполнении ловушки жидким азотом давление варьировалось от 6×10^{-6} до 1.2×10^{-5} Торр.

После напыления пленок их толщину измеряли с использованием интерферометра Линника (МИИ-4). Кроме того, для корректировки интерферометрических измерений использовали отдельные измерения оптической плотности образцов пленок этих же материалов, но с большими значениями толщины, что позволило уменьшить результирующую погрешность измерений. В результате получены следующие значения толщин пленок (d): $d_{\text{ZnPc}} = 50 \pm 2$ нм, $d_{C_{70}} = 70 \pm 2$ нм и $d_{\text{ZnPc}:C_{70}} = 110 \pm 2$ нм.

Для измерений спектров оптического пропускания образцов использовали оптоволоконный спектрометр AvaSpec-2048-USB2-UA. Спектральный диапазон измерений с учетом пропускания кварцевой подложки составлял $\lambda = 240\text{--}1000$ нм. Этот диапазон охватывает основные полосы поглощения ZnPc и C_{70} .

СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Структурные формулы ZnPc ($C_{32}H_{16}N_8Zn$) и C_{70} показаны на рис. 1. Плоские неполярные молекулы ZnPc относятся к точечной группе симметрии D_{4h} , а молекулы C_{70} , имеющие эллипсоидальную форму, – к группе D_{5h} . Однако после термического испарения сформированные на подложке пленки как фуллерена и фталоцианина (α -ZnPc), так и их смеси являются поликристаллическими, что позволяет рассматривать их оптически изотропными.

Экспериментальные спектры коэффициентов пропускания $T(\lambda)$ для всех трех типов пленок показаны на рис. 2. Эти спектры получены при падении светового пучка со стороны напыленных пленок.

Процедура извлечения спектров комплексного показателя преломления является достаточно сложной и включает в себя несколько этапов.

На первом этапе находится нулевое приближение для спектра коэффициента поглощения:

$$k(\lambda) \approx \frac{-\lg(T(\lambda))}{d \lg(e)}. \quad (1)$$

Полученный таким способом спектр содержит значительную погрешность, связанную с не определенными спектрами коэффициентов отражения света от трех границ в образцах: воздух–пленка, пленка–стекло, стекло–воздух.

Располагая суммарной кривой коэффициента поглощения, можно вычислить спектр действительной части комплексного показателя преломления $n(\lambda) = n'(\lambda) + in''(\lambda)$, используя известное соотношение Крамерса–Кронига

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

где символ “ P ” свидетельствует о том, что интеграл берется в смысле главного значения. Постоянная n_b связана с ограниченным спектральным диапазоном (λ_{\min} , λ_{\max}) для спектра $k(\lambda)$. Значение n_b легко определяется, если действительная часть показателя преломления известна в какой-либо точке спектрального диапазона. При отсутствии этих данных значение n_b на начальном этапе принимается равным единице и уточняется позже в процессе процедуры, описанной ниже.

Имея в распоряжении спектры $k(\lambda)$ и $n'(\lambda)$, можно численно решить задачу нахождения спектров пропускания и отражения для пленки на кварцевой подложке. В расчетах использованы известные данные о спектральной дисперсии показателей преломления для кварцевого стекла [10]. Для решения оптической задачи применяется матричный метод Берремана [11] и алгоритм, предложенный в [12]. Метод Берремана основан на матричном представлении уравнений Максвелла для одномерно неоднородных сред; он учитывает многократные отражения в слоистой оптической системе. Далее вычисленный спектр пропускания сравнивается с экспериментальным. При наличии расхождения кривая поглощения $k(\lambda)$ модифицируется. Для этого спектр $k(\lambda)$ представляется в виде суперпозиции флос гауссовой формы. В данном случае выбор формы флос не является принципиальным. Представление в виде суперпозиции необходимо лишь для того, чтобы была возможность удобной модификации суммарной кривой коэффициента поглощения $k(\lambda)$ путем варьирования параметров, определяющих отдельные флосы. После модификации $k(\lambda)$ процесс применения соотношения Крамерса–Кронига с последующим решением прямой оптической задачи повторяется. Процедура проводится до тех пор, пока не будет достигнуто удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными спектрами оптического пропускания (сравнение расчетных кривых с экспериментальными показано на рис. 2). В итоге находятся спектры $k(\lambda)$ и $n'(\lambda)$, которые соответствуют экспериментальному спектру коэффициента пропускания $T(\lambda)$.

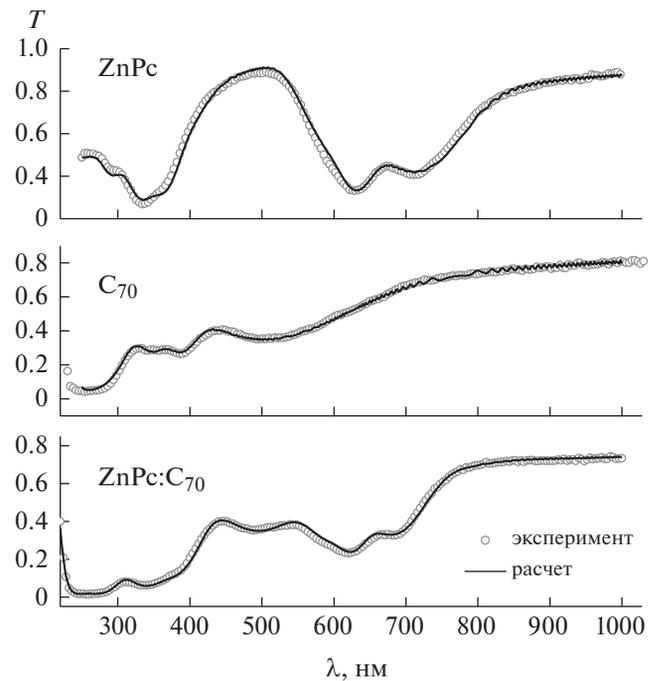


Рис. 2. Экспериментальные (показаны символами) и расчетные (сплошные линии) спектры коэффициентов пропускания образцов ZnPc, C_{70} и ZnPc : C_{70} .

Располагая спектром коэффициента поглощения, получаем спектр мнимой части коэффициента преломления (показатель поглощения) из известного соотношения

$$n''(\lambda) = \frac{\lambda k(\lambda)}{4\pi}. \quad (3)$$

Найденные по описанной процедуре спектры действительной и мнимой частей комплексного показателя преломления для трех типов материалов показаны на рис. 3, 4 соответственно. Отметим, что данные для комплексного показателя преломления C_{70} хорошо согласуются с опубликованными результатами, полученными методом спектральной эллипсометрии [13].

Очень важный вопрос, относящийся к смешанным материалам ZnPc : C_{70} , связан с возможностью представления спектра показателя поглощения в виде линейной суперпозиции соответствующих спектров для отдельных материалов ZnPc и C_{70} . Это позволяет судить о проявлении в спектрах оптического поглощения межмолекулярных взаимодействий между донорными молекулами ZnPc и акцепторными молекулами C_{70} , которые, как отмечалось во введении, сильно влияют на фотоэлектрические свойства смешанного материала.

Кривая 4 на рис. 4 характеризует виртуальный смешанный материал, где исключены межмолекулярные взаимодействия. Она является линейной суперпозицией кривых 1 (ZnPc) и 2 (C_{70}) с весо-

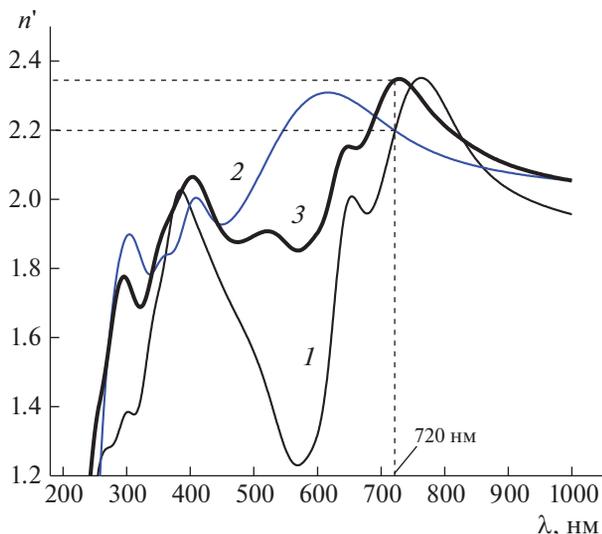


Рис. 3. Спектры действительной части комплексного показателя преломления для ZnPc (1), C_{70} (2), ZnPc : C_{70} (3).

выми коэффициентами 0.4 и 0.6 соответственно. Именно эти весовые коэффициенты обеспечивают наилучшее совпадение кривой 4 и экспериментальной кривой 3 для смесового материала ZnPc : C_{70} в спектральной области 450–520 нм, где материал ZnPc практически не поглощает. Отметим, что весовая доля ZnPc в общем весе смеси при термическом напылении составляла 0.45, что близко к значению найденного спектрального весового коэффициента 0.4. Однако, как следует из сравнения кривых 3 и 4, вне области 390–600 нм расхождение между спектрами весьма существенное. Различия имеют место в окрестности длин волн 260, 350, 620, 680, 750 нм. В диапазоне 650–800 нм расхождение очень заметно, и его невозможно объяснить ошибками измерений спектров пропускания или их описанием численной моделью.

Обращает на себя внимание и то, что значение действительной части комплексного показателя преломления (рис. 3) на длине волны 720 нм для смеси ($n' = 2.34$) заметно больше одинаковых значений ($n' = 2.20$) для отдельных компонент смеси. Эта разница в показателе преломления на длинноволновом краю спектра вполне согласуется с увеличенным показателем поглощения $n'' = 0.42$ для экспериментальной смеси ($\lambda = 680$ нм, рис. 4, кривая 3) в сравнении с $n'' = 0.29$ для суперпозиции ($\lambda = 680$ нм, кривая 4). Более высокие значения действительной части показателя преломления и эффективности поглощения света в длинноволновой области спектра для молекул ZnPc в смесовой композиции по сравнению с таковыми для виртуальной смеси невзаимодействующих молекул ассоциируются именно с взаимодей-

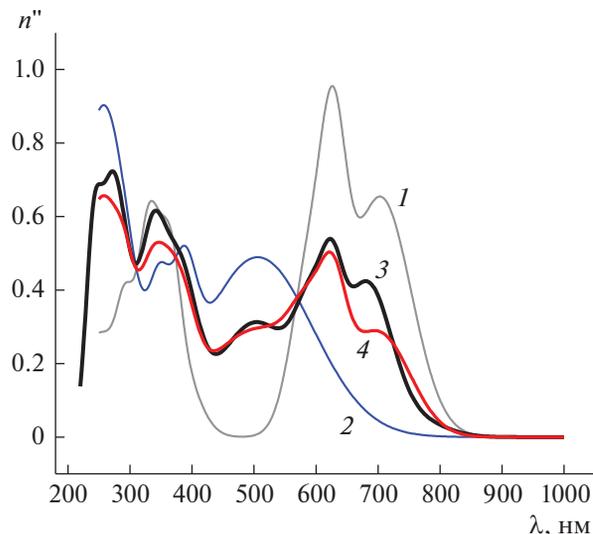


Рис. 4. Спектры показателя поглощения (мнимой части комплексного показателя преломления) для ZnPc (1), C_{70} (2), ZnPc : C_{70} (3). Кривая 4 – суперпозиция кривых 1 и 2 с весом 0.4 и 0.6 соответственно.

ствием между C_{70} и ZnPc. Отметим тот факт, что обсуждаемый длинноволновый край спектра (680–750 нм), с одной стороны, связан с запрещенной зоной полупроводника C_{70} [14], а с другой – это область, связанная с экситонными возбуждениями во фталоцианиновых пленках.

Отметим также, что высокие значения действительной части комплексного показателя преломления ($n' = 2.35$, $\lambda = 750$ нм, кривая 3 на рис. 3) в этой области спектра приводят к увеличенной плотности фотонных состояний [15], уменьшению групповой скорости света и, как следствие, к увеличению вероятности возбуждения экситонов. Совокупность упомянутых факторов позволяет более глубоко понять причину того, что в длинноволновой области спектра фотоэлектрического отклика смесового (ZnPc : C_{70}) образца максимальные значения фототока достигаются именно в окрестности длин волн 680 и 750 нм [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы спектральные свойства тонких пленок фталоцианина цинка, фуллерена C_{70} и их смеси ZnPc : C_{70} , полученных термическим напылением соответствующих материалов на кварцевые подложки. С применением методов численного моделирования из экспериментальных спектров оптического пропускания извлечены спектральные зависимости действительной и мнимой частей комплексного показателя преломления. На основе анализа полученных спектральных данных сделан вывод о проявлении взаимодействия между ZnPc и C_{70} в длинноволновой

области оптического спектра, ассоциируемого с экситонными возбуждениями в ZnPc и межзонными переходами в C₇₀. Результаты важны для более глубокого понимания фотоэлектрических и электрооптических явлений в смешанных композициях фуллеренов и фталоцианинов. Полученные спектральные данные имеют отдельную значимость для численного моделирования сложных оптических систем и метаматериалов, включающих в себя изученные материалы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Heeger A.J.* // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 10.
2. *Kraabel B., Lee C.H., McBranch D. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 1993. V. 213. P. 389.
3. *Baeg R.-J., Binda M., Natali D. et al.* // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 4267.
4. *Beljonne D., Cornil J., Mussioli L. et al.* // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. P. 591.
5. *Силиньш Э.А., Курик М.В., Чанек В.* Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Явления локации и поляризации. Рига: Зинатне, 1988. 332 с.
6. *Yoshida Y., Tokura Y., Koda T.* // *Chem. Phys.* 1986. V. 109. P. 375.
7. *Блинов Л.М., Лазарев В.В., Юдин С.Г. и др.* // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. № 2. С. 285.
8. *Kazaoui S., Minami N., Tanabe Y. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. P. 7689.
9. *Блинов Л.М., Лазарев В.В., Юдин С.Г.* // *Кристаллография.* 2016. Т. 61. № 5. С. 834.
10. <https://refractiveindex.info>.
11. *Berreman D.W.* // *J. Opt. Soc. Am.* 1972. V. 62. P. 502.
12. *Палто С.П.* // *ЖЭТФ.* 2001. Т. 119. Вып. 4. С. 638.
13. http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/TFilm/AN_SE35.pdf.
14. *Zhou W., Xie S., Qian S. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 80. P. 459.
15. *Yablonovitch E.* // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. С. 2059.
16. *Палто С.П., Алпатова А.В., Гейвандов А.Р. и др.* // *Оптика и спектроскопия.* 2018. Т. 124. № 2. С. 210.