

Ryszard SIGNERSKI*Katedra Fizyki Zjawisk Elektronowych, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska, Gdańsk, ul. G. Narutowicza 11/12*

Heterozłącze organiczne pentacen-perylen: własności fotoelektryczne

Wstęp

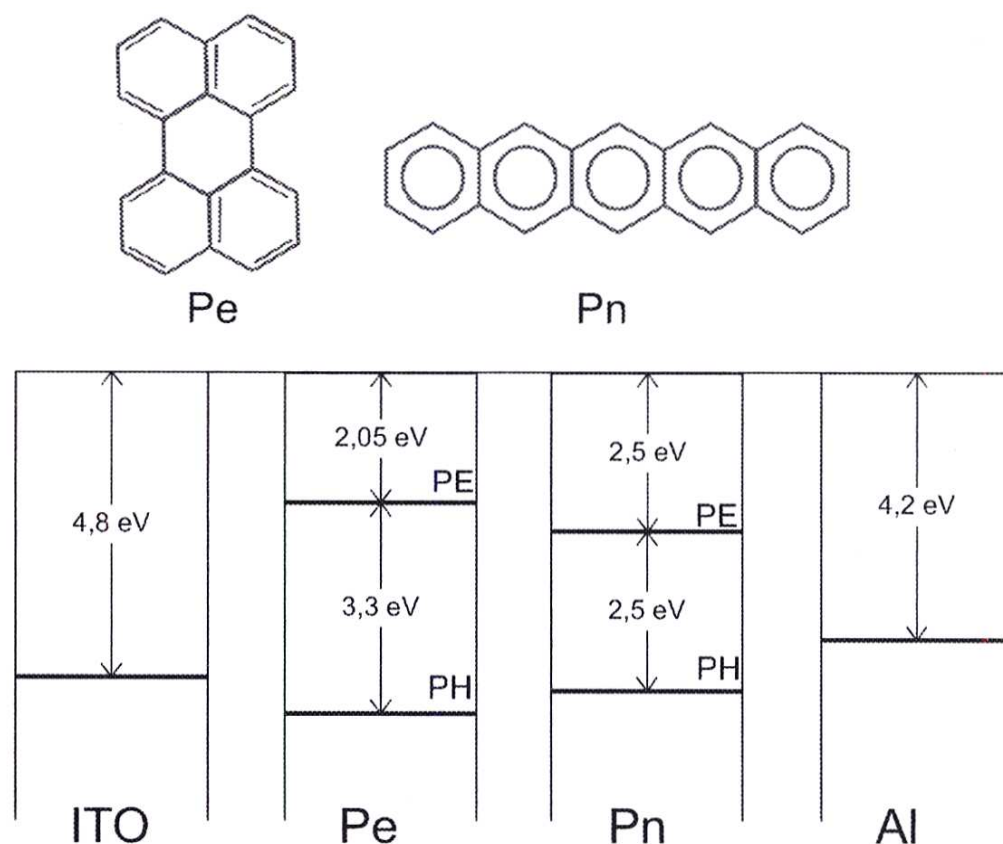
Pentacen i perylen są materiałami intensywnie badanymi ze względu na interesujące własności elektryczne i fotoelektryczne i możliwość ich wykorzystania w elektronice molekularnej. Nie podjęto jednak dotąd badań własności fotoelektrycznych heterozłącza pentacen-perylen. Celem tej pracy jest przedstawienie wyników badań układu ITO/perylen(Pe)/pentacen(Pn)/Al. Wybór nieomowych elektrod ITO i Al umożliwia obserwację efektu fotowoltaicznego także w przypadku, gdy obszar styku materiałów organicznych nie wyróżnia się dużą wydajnością fotogeneracji nośników ładunku. Badania podobnego heterozłącza, jakim jest złącze tetracen-pentacen, wykazały, że wytwarza ono bardzo słaby efekt fotowoltaiczny, jeżeli zaopatrzone jest w elektrody omowe Au lub CuI [1].

Na rys. 1 przedstawiono diagram poziomów energetycznych określających prace wyjścia elektrod oraz poziomów transportujących dziury (PH) i elektrony (PE) w materiałach organicznych [2, 3]. Analiza tego diagramu pozwala stwierdzić, że bariery determinujące transport nośników ładunku wstrzykniętych z elektrod są dla elektronów znacznie większe niż dla dziur. Można więc oczekiwać, że prąd płynący przez układ nieoświetlony będzie głównie prądem dziurowym.

Szczegóły doświadczenia

Badania przeprowadzono na układach wytworzonych w próżni $2 \cdot 10^{-4}$ Pa poprzez kolejne naparowanie na podłoże szkło/ITO ($100 \Omega_{\square}$, AWAT) warstw perylenu, pentacenu i Al. Materiały organiczne (Aldrich) oczyszczono dodatkowo metodą sublimacyjną. Szybkość naparowania warstw organicznych wynosiła ok. 1 Å/s , ich grubość 200 nm, a wspólna powierzchnia elektrod 5 mm^2 .

Wykonano pomiary charakterystyk spektralnych prądu zwarcia i fotoprądu oraz charakterystyk prądowo-napięciowych układów nieoświetlonych i oświetlonych światłem białym (lampa ksenonowa, filtr AM0 Oriel). Pomiary przeprowadzono w atmosferze powietrza w temperaturze pokojowej.

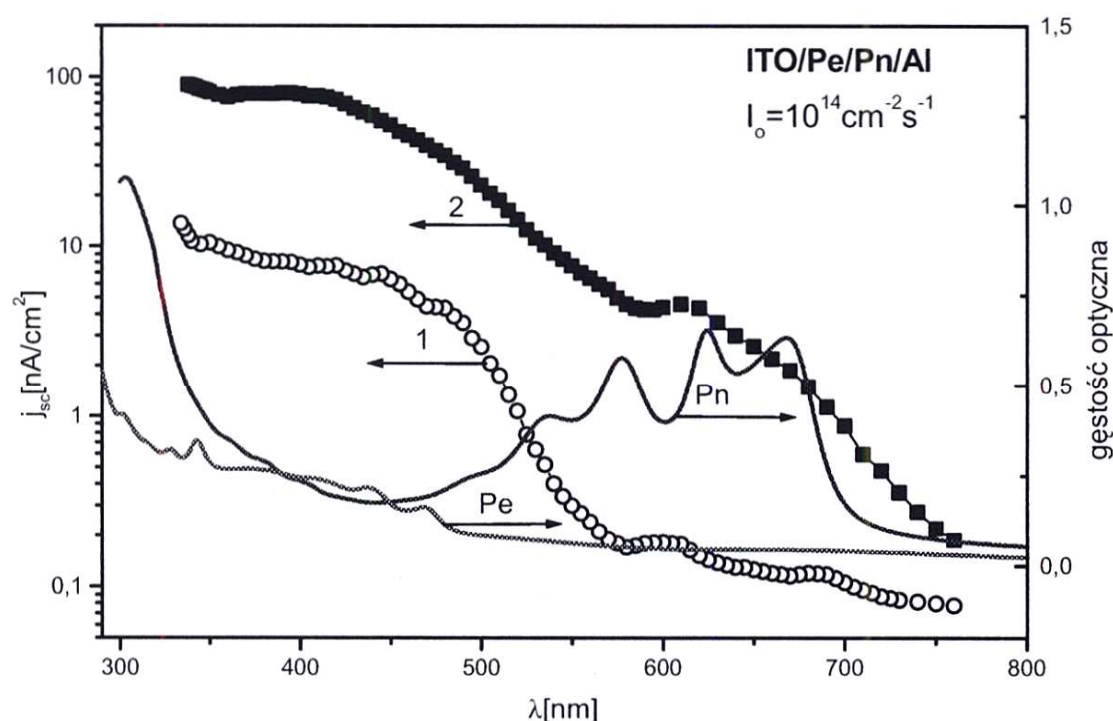


Rys. 1. Wzory strukturalne molekuly perylenu (Pe) i pentacenu (Pn) oraz diagram poziomów energetycznych określających pracę wyjścia elektrod ITO i Al oraz położenie pasm transportujących dziury (PH) i elektrony (PE) w perylenie i pentacenie. Poziomem odniesienia jest poziom próżni. Położenie poziomów jak w materiałach przed ich zetknięciem

Wyniki badań doświadczalnych i dyskusja

Rys. 2 przedstawia widma gęstości optycznej warstw perylenu i pentacenu oraz widma fotowoltaicznego prądu zwarcia $j_{sc}(\lambda)$ dla układu oświetlonego od strony ITO i od strony Al. Prąd zwarcia płynie przez złącze Pe/Pn od warstwy Pn do warstwy Pe, a więc zgodnie z wewnętrznym polem elektrycznym związanym z różnicą prac wyjścia elektrod. W zakresie długości fal $\lambda > 500$ nm zarówno gęstość optyczna układu, jak i prąd zwarcia uwarunkowane są wyłącznie absorpcją światła w warstwie Pn. Słabo zarysowana antybatyczna struktura charakterystyki 1 wynikać może z fotogeneracji nośników ładunku w objętości warstwy Pn lub ekscytonowej iniekcji dziur z elektrody Al. Jednak tę drugą możliwość można wykluczyć, ponieważ zależność $j_{sc}(\lambda)$ dla układu oświetlonego przez elektrodę Al (krzywa 2) nie jest sygnatyczna, jak należałoby oczekiwać w przypadku operowania procesu iniekcji. W krótkofalowym zakresie ($\lambda < 500$ nm) charakterystyki również zdeterminowane są fotogeneracją

nośników ładunku w warstwie Pn. Potwierdzają to badania układów zawierających tylko jedną warstwę organiczną (tylko Pn lub tylko Pe). Wpływ warstwy Pe na charakterystykę $j_{sc}(\lambda)$ badanego heterozłącza w zakresie $380 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$ ograniczony jest do roli filtru optycznego. Tylko w zakresie $\lambda < 380 \text{ nm}$ można upatrywać obecności fotogeneracji nośników ładunku w warstwie Pe.

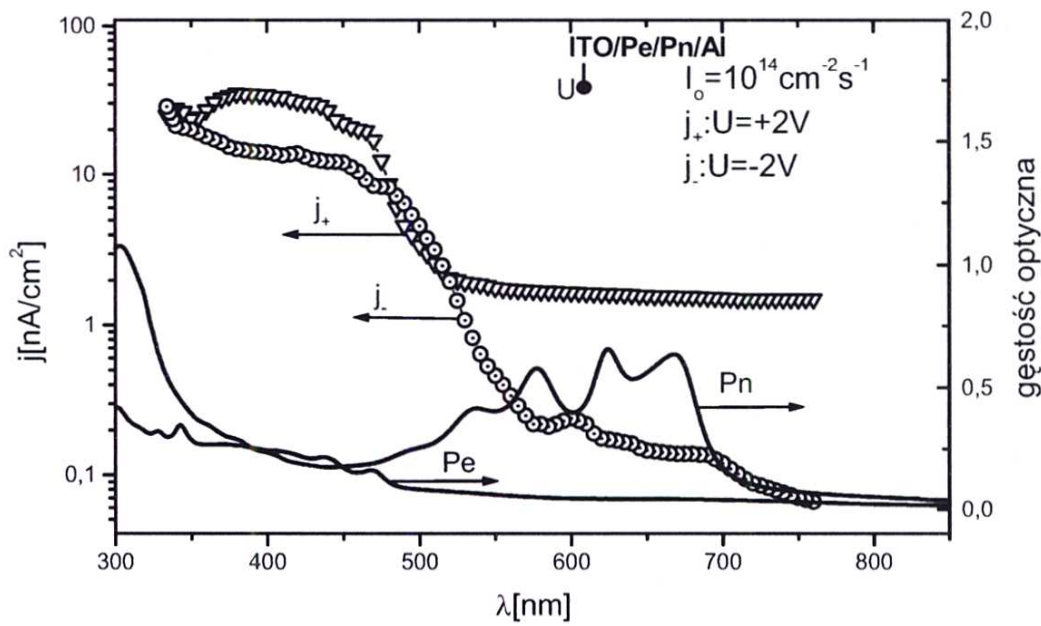


Rys. 2. Widma gęstości optycznej warstw perylenu i pentacenu oraz charakterystyki spektralne fotowoltaicznego prądu zwarcia j_{sc} dla układu oświetlonego strumieniem światła monochromatycznego $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$: 1 — oświetlenie przez elektrodę ITO, 2 — oświetlenie przez elektrodę Al

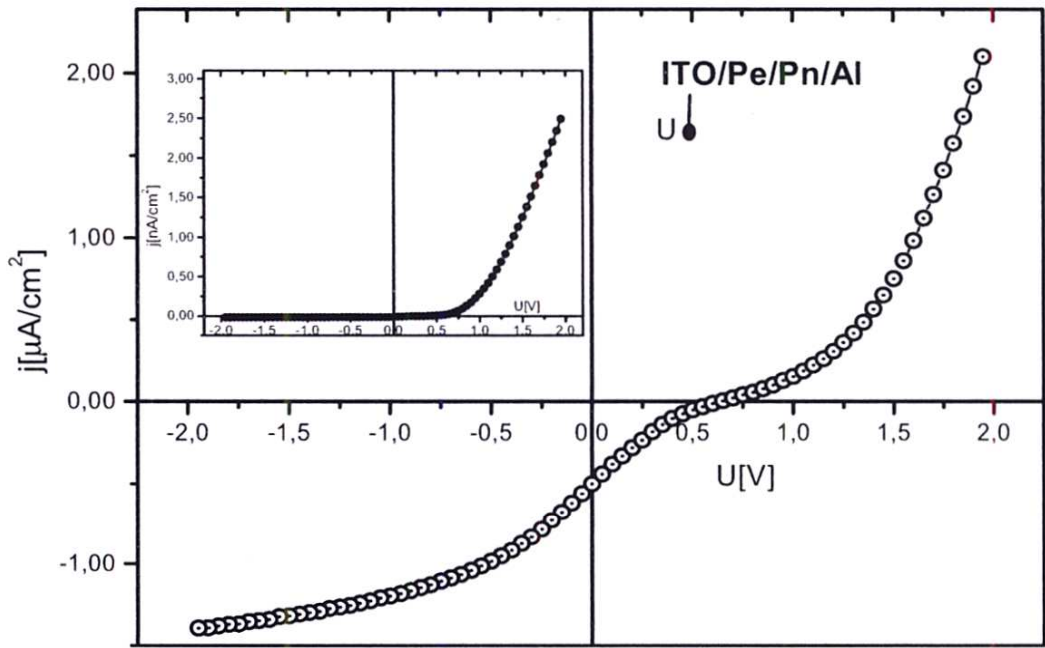
Rys. 3 prezentuje spektralne zależności fotoprądu otrzymane przy dwóch polaryzacjach elektrod. W przypadku dodatniej elektrody ITO fotoprąd obserwujemy tylko w zakresie długości fal $\lambda < 500 \text{ nm}$, a więc w obszarze wydajnej fotogeneracji wewnętrznej. Natomiast gdy $\lambda > 500 \text{ nm}$, przez układ płynie prąd o natężeniu takim jak w próbce nieoświetlonej. Tworzy go strumień dziur termicznie wstrzykniętych z elektrody ITO. Jedyną barierą kontrolującą ten prąd jest bariera występująca właśnie przy tej elektrodzie. Dla polaryzacji -ITO /+Al bariery determinujące termiczną iniekcję i transport nośników ładunku są większe (p. rys. 1). Umożliwia to obserwację fotoprądu także w obszarze słabej fotogeneracji, tj. dla $\lambda > 500 \text{ nm}$. Zależność spektralna fotoprądu $j(\lambda)$ jest taka jak prądu zwarcia $j_{sc}(\lambda)$.

Na rys. 4 przedstawiono zależności prądowo-napięciowe układu nieoświetlonego (wstawka) i oświetlonego od strony ITO światłem białym. Charakterystyka układu nieoświetlonego jest silnie asymetryczna: współczynnik prostowania dla $1,5 \text{ V}$ wynosi ok. 70. Przyczyną wystąpienia tego efektu są bariery ograniczające

transport ładunku. Dla kierunku przewodzenia (+ITO/-Al) operuje bariera przy ITO, a dla kierunku zaporowego (-ITO/+Al) większa bariera przy Al oraz dodatkowo bariera przy złączu Pe/Pn (p. rys. 1).



Rys. 3. Widma gęstości optycznej warstw perylenu i pentacenu oraz charakterystyki spektralne fotoprądu dla układu oświetlonego od strony elektrody ITO: j_+ — elektroda ITO dodatnia, j_- — elektroda ITO ujemna. Napięcie przyłożone do próbki 2 V, strumień światła $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$



Rys. 4. Charakterystyka prądowo-napięciowa układu nieoświetlonego (wstawka) i układu oświetlonego przez elektrodę ITO światłem białym o natężeniu $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$

W przypadku układu oświetlonego światłem białym wartości natężeń prądów płynących przy różnych polaryzacjach elektrod są porównywalne. Obserwujemy efekt fotowoltaiczny: napięcie obwodu rozwartego wynosi $U_{oc} = 0,65 \text{ V}$, a gęs-

tość prądu zwarcia $j_{sc} = 0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (dla natężenia światła $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$). Źródłem efektu fotowoltaicznego jest fotogeneracja nośników ładunku w warstwie Pn. Charakterystyka prądowo-napięciowa układu oświetlonego jest nietypowa. Podobną zależność obserwowano dla nieorganicznego heterozłącza CdS/CIS [4]. W interpretacji tej zależności ważnymi elementami były: obecność bariery między półprzewodnikami, mała koncentracja nośników ładunku w CdS i występowanie procesu fotogeneracji nośników ładunku tylko w półprzewodniku o mniejszej przerwie energetycznej (CIS). Analogiczna sytuacja istnieje w heterozłączu Pe/Pn. Wysokości barier przyłączowych dla elektronów i dziur generowanych w Pn są podobne (ok. 0,4 eV, p. rys. 1) co wyjaśnia porównywalne wartości natężeń fotoprądów przy różnych polaryzacjach.

Wnioski

Nieoświetlony układ ITO/Pe/Pn/Al wykazuje efekt prostowania prądu elektrycznego, a w obecności oświetlenia obserwujemy efekt fotowoltaiczny. Większe wartości współczynnika absorpcji i wydajności fotogeneracji nośników ładunku w pentacenie w porównaniu z perylenem sprawiają, że przy takich samych grubościach warstw charakterystyki spektralne i prądowo-napięciowe układu oświetlonego zdeterminowane są przez procesy fotoelektryczne w warstwie Pn. Podstawowe wyniki przeprowadzonych badań można jakościowo wyjaśnić analizując diagram wybranych poziomów energetycznych wszystkich warstw tworzących układ.

Literatura

1. Signerski R., Jarosz G., Godlewski J., *Macromol. Symp.*, **212**, 369 – 374 (2004).
2. Silinsh E.A., Capek V., *Organic Molecular Crystals*, AIP Press, NY, 1994.
3. Cambell I.H., Smith D.L., Organic Schottky Energy Barriers, [in:] *Conjugated Polymer and Molecular Interfaces*, eds. W.R. Salaneck, K. Seki, A. Kahn, J.-J. Pireaux, MD, 2002.
4. Eisgruber I.L., Granata J.E., Sites J.R., Hou J., Kessler J., *Solar Energy Mat. Solar Cells*, **53**, 367 – 377 (1998).

Praca finansowana przez KBN. Projekt badawczy nr 4T11B05722.