

СПЕКТРАЛЬНАЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СУБМИКРОННОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

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

*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук
119333, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 августа 2015 г.

Экспериментально исследован фотоэлектрический эффект в пленках органического полупроводника фталоцианина меди (α -CuPc) для двух принципиально разных геометрий. В случае первой, нормальной, геометрии образец изготавливался в виде «сэндвича» с пленкой α -CuPc, расположенной между прозрачным SnO₂-электродом на подложке и верхним отражающим Al-электродом. Во втором случае планарной геометрии полупроводник наносился на подложку с системой субмикронных встречно-штыревых электродов из хрома. Обнаружено, что в случае планарной геометрии эффективная удельная фотопроводимость в сотни раз превышает таковую в нормальной геометрии. Наряду с классической моделью (без участия экситонов) предложена простая экситонная модель, в рамках которой получена связь между вероятностью образования электронно-дырочных пар и характерными временами экситонов, определяющими их скорость рекомбинации и диссоциации. В рамках экситонной модели увеличение фотопроводимости в планарной геометрии объясняется увеличением скорости диссоциации экситонов на электронно-дырочные пары благодаря акцепторным молекулам кислорода, которые более эффективно диффундируют в пленку в случае планарной геометрии с отсутствующим верхним электродом.

DOI: 10.7868/S0044451016020188

1. ВВЕДЕНИЕ

Органические полупроводники постепенно внедряются во многие области современной физики. Это видно по нарастающему объему публикаций на тему преобразования света в электричество (органические солнечные элементы и фотодетекторы [1, 2]) и электричества в свет (органические светодиоды [3]). Однако даже на неорганических материалах пока еще сделано мало работ, в которых используются металлические микрорешетки со встречно-штыревыми (ВШ) электродами [4, 5]. Действительно, только в самое последнее время такие решетки с субмикронным периодом (сотни нанометров) начали активно внедряться в плазмонику [6, 7] и нанооптику [8]. В данной работе мы исследуем фоточувствительность тонкой пленки хорошо известного органического полупроводника фталоцианина меди (α -CuPc)

с использованием ВШ-решетки с расстоянием между электродами $L = 880$ нм. Такой зазор обеспечивает напряженность поля около 10^7 В/м при подаче на электроды напряжения в 10 В, тогда как совсем недавно в работах по фотопроводимости полупроводников использовались решетки с зазором 10–100 мкм, для которых иногда требовалось напряжение не ниже 1 кВ. К сожалению, величина субмикронного зазора в нашей решетке все-таки недостаточна для исследований особенностей фотопроводимости, связанных с плазмонными эффектами, однако в данной работе мы делаем первый шаг к этой цели. Для сравнения был приготовлен образец типа «сэндвич» с прозрачным электродом из SnO₂, тонкой пленкой α -CuPc и электродом из алюминия, закрывающим пленку. В дальнейшем геометрию измерения фотоэлектрического эффекта в таких образцах мы также будем называть нормальной. Принципиальная разница между этим образцом и образцом с ВШ-электродами заключается в том, что в последнем случае вся поверхность пленки между электродами непосредственно контактирует с окру-

* E-mail: lev39blinov@gmail.com

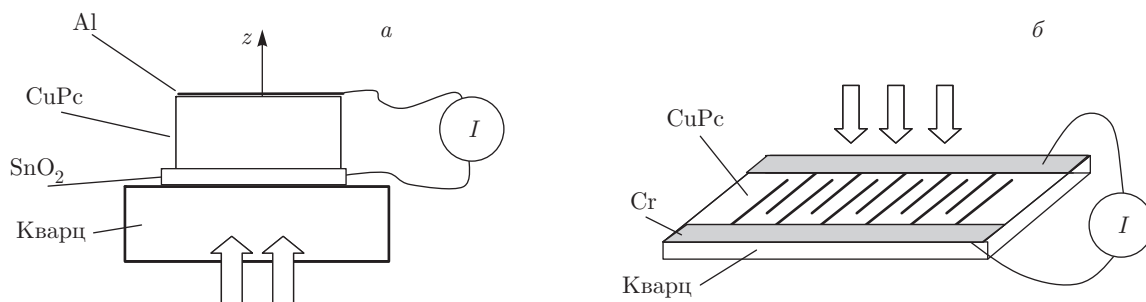


Рис. 1. Конструкции образца № 1 типа сэндвич (а) и образца № 2 со встречно-штыревыми электродами (б). Стрелки показывают направление света

жающей атмосферой, и, в частности, проникающий извне кислород может оказывать существенное влияние на фотопроводимость α -CuPc [9]. Измерения образцов с ВШ-электродами ниже будут ассоциироваться с планарной геометрией. Основной задачей работы является сопоставление результатов исследования фоточувствительности α -CuPc для двух упомянутых геометрий.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы и образцы для измерений

Пара образцов с полупроводником α -CuPc (НИОПИК, Москва) готовилась следующим образом. В образце № 1 нормального типа пленка полупроводника наносилась вакуумным напылением на кварцевую подложку, покрытую прозрачным слоем SnO₂, а затем на пленку напылялся отражающий алюминиевый электрод, рис. 1а. На пересечениях SnO₂ с Al формировались элементы площадью 4×4 мм² и расстоянием между электродами, задаваемым толщиной пленки $d = 52$ нм. Такой образец представляет собой диод Шоттки [10] с встроенным внутренним полем, образованным разностью работ выхода между Al и SnO₂. Образец № 2 планарного типа базируется на разработанной нами и изготовленной в ЦКП ПИФ (г. Зеленоград) металлической решетке, нанесенной на кварцевую подложку, как показано на рис. 1б. Решетка имеет площадь 4.5×4.5 мм², толщину $h \approx 80$ нм, а ширина хромовых электродов и зазора между ними L одинакова (0.88 мкм). На решетку напылением в вакууме наносится пленка α -CuPc толщиной 67 нм. При фотоэлектрических измерениях обоих образцов используется прямоугольная диафрагма размером $\theta = wl = 3.5 \cdot 2.8$ мм². Спектральные кривые оптической плотности α -CuPc, измеренные с помощью оптоволоконного спектрометра (AvaSpec

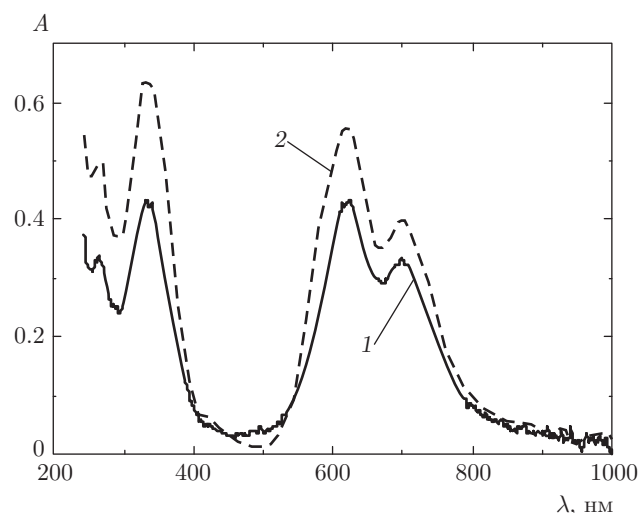


Рис. 2. Спектры оптической плотности α -CuPc образцов № 1 и № 2. Номера кривых соответствуют номерам образцов

2048), показаны на рис. 2. Как видно, два спектра несколько отличаются друг от друга только значениями оптической плотности. Это связано с различной толщиной пленок, которая однозначно определяется с помощью специально сделанной калибровки на интерферометре МИИ-4. В обоих спектрах отлично видны две широкие полосы поглощения — длинноволновая Q и коротковолновая Sore. Параметры образцов приведены в таблице.

2.2. Фоточувствительность и фотопроводимость

Спектральная фоточувствительность (S) образцов определялась на переменном токе с использованием монохроматора МДР-23 (ЛЮМО), галогенной (КГМ, 12 В, 100 Вт) и дейтериевой лампы, механического прерывателя света с частотой 320 Гц и

Таблица. Сводка параметров образца типа сэндвич и образца со встречно-штыревыми (ВШ) электродами с полупроводником α -CuPc (E_0 — внутреннее поле в образце №1 и внешнее в образце №2, λ — длина волны, D — оптическая плотность, d — толщина пленок, I — фототок, P_θ — интенсивность потока фотонов, падающего на образцы, α — коэффициент поглощения пленки, S — фоточувствительность, η_{EQE} — внешняя квантовая эффективность, J — плотность фототока, σ — фотопроводимость)

Образцы	E_0 , В/м (10^6)	λ , нм	D	d , нм	I , А (10^{-9})	P_θ , $\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ (10^{17})	α , м^{-1} (10^7)	S , А/Вт (10^{-3})	η_{EQE} , %	J , А/м ² (10^{-4})	σ , (Ом·м) ⁻¹ (10^{-11})
№ 1 (сэндвич)	9.6	620	0.43	52	2.4	5.8	1.9	1.3	0.26	2.4	2.5
		350	0.43		0.18	0.013	1.9	4.4	1.5	0.18	0.19
№ 2 (ВШ)	0.56	620	0.57	67	1.5	2.9	1.95	1.62	0.32	40	701
		350	0.61		0.037	0.0065	2.1	1.8	0.62	0.99	17.4

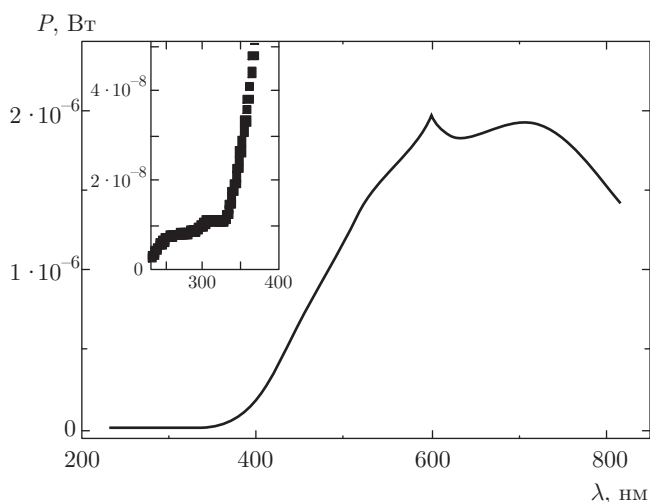


Рис. 3. Спектр мощности падающего на образцы света. На вставке показана коротковолновая часть спектра от света водородной лампы

калиброванного кремниевого фотодиода. Фототок в образцах регистрировался преобразователем «ток-напряжение» с последующим усилением сигнала по напряжению. Кроме регистрации переменного тока, в ту же цепь можно было подключать источник постоянного напряжения. Для планарного образца №2 постоянное напряжение необходимо по соображениям симметрии, а для нормального образца №1 внешним постоянным напряжением можно было компенсировать внутреннее поле, чтобы определить его напряженность.

Обсудим теперь экспериментальные данные для пары образцов α -CuPc. На рис. 3 показана спектральная мощность света от галогенной лампы, из-

меренная на выходе монохроматора. На вставке к рисунку отмечен участок УФ-спектра (250–350 нм), который дополнен спектром мощности света дейтериевой лампы. В нормальном образце заметная часть УФ-света поглощается электродом из SnO₂, а электрод из Al имеет достаточную толщину и служит отражателем света, частично прошедшего через слой α -CuPc.

На рис. 4а представлены спектры фототока, где проявляются обе полосы поглощения (Q и Core), характерные для α -CuPc. К нормальному образцу в данном случае внешнее поле не приложено, и лишь макроскопическое внутреннее поле E_0 создается разностью работ выхода электродов SnO₂ ($\phi_1 = 4.7$ эВ) и Al ($\phi_2 = 4.2$ эВ), т.е. имеется встроенная контактная разность потенциалов $U_0 = 0.5$ В, а среднее внутреннее поле определяется как $E_0 = U_0/d \approx 9.6$ В/мкм. Что касается образца №2, то здесь постоянное макроскопическое поле более однородно и однозначно определяется внешним напряжением $E_0 = U_0/L \approx 0.57$ В/мкм ($U_0 = 0.5$ В), см. также таблицу.

Фоточувствительность образца №1, определяемая как $S = I/P$, где I — фототок, P — мощность светового потока, показана на рис. 4б. Из этого графика не трудно найти спектральные величины внешней квантовой эффективности η_{EQE} :

$$\eta_{EQE} = \frac{hc}{e\lambda} \frac{I}{P}, \tag{1}$$

где h — постоянная Планка, c — скорость света. Для соответствующих оценок выберем длины волн при максимальных значениях η_{EQE} на рис. 4б: $\lambda_Q = 620$ нм и $\lambda_S = 350$ нм. Например, из уравнения (1) получаем значения $\eta_{EQE}(\lambda_Q = 620 \text{ нм}) = 0.26\%$

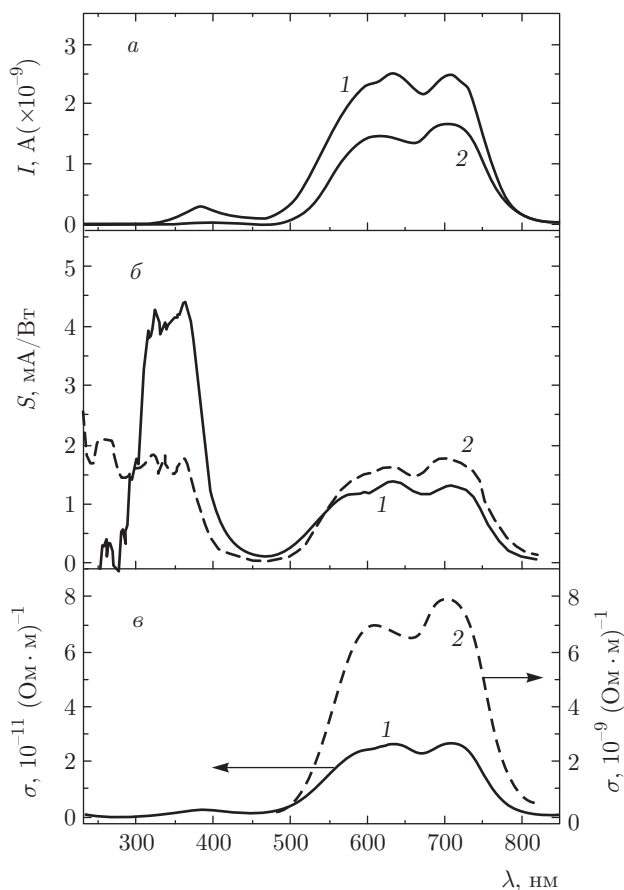


Рис. 4. Экспериментальные спектры фототока образцов № 1 и № 2 (а), рассчитанные спектры их фоточувствительности (б) и фотопроводимости (в). Номера кривых соответствуют номерам образцов

и $\eta_{EQE}(\lambda_S = 350 \text{ nm}) = 1.5\%$, которые являются типичными для фотопреобразователей на фталоцианинах [11]. Фоточувствительность и η_{EQE} образца № 2 имеют близкие значения, однако следует иметь в виду, что в данном случае измерения выполнены при внешнем напряжении всего 0.5 В, т. е. в электрическом поле существенно меньшей напряженности. Для удобства сравнения эти значения приведены в таблице. Кроме того, в таблицу внесены значения спектральной интенсивности потока фотонов $P_\theta = P\lambda/hc\theta$, падающих на площадь диафрагмы θ , а также отмечено, что решетка электродов планарного образца пропускает половину мощности света, падающего на образец.

Поскольку в планарной геометрии фотоэлектрический ток не генерируется внутренним полем в структуре, а создается внешним источником напряжения, важно сравнить значения фотопроводимости в двух геометриях. Спектры удельной фото-

проводимости двух типов образцов представлены на рис. 4в. Эти шкалы рассчитаны, исходя из измеренной плотности фототока и напряженностей электрического поля. Экспериментальные значения плотности фототока J находились в результате нормировки измеренного фототока на площадь сечения пленки, которая в случае нормальной геометрии определялась площадью диафрагмы $\theta = wl = 3.5 \cdot 2.8 \text{ mm}^2$, через которую засвечивался образец. В случае планарной геометрии образец засвечивался так же, хотя и через решетку, но линии фототока между штыревыми электродами были направлены вдоль оси x в плоскости пленки перпендикулярно штыревым электродам. Соответственно, площадь сечения пленки $s \perp x$ определялась как $s = dl = 67 \cdot 10^{-9} \cdot 2.8 \cdot 10^{-3} \cdot 2000 \text{ m}^2 = 3.75 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$ (d — толщина пленки, l — поперечный размер диафрагмы) в одном межэлектродном промежутке, умноженная на количество таких промежутков в освещаемой области. Число промежутков $R = w/2L = 3.5 \cdot 10^3 \text{ мкм}/(2 \cdot 0.88 \text{ мкм}) = 2000$, где w — продольный размер диафрагмы вдоль оси x .

Значения измеренных плотностей фототока J и удельной фотопроводимости на длинах волн 620 нм и 350 нм сведены в таблицу. Видно, что в условиях примерно одинакового поглощения (толщины пленок близки в обоих случаях) удельная фотопроводимость пленок в планарной геометрии оказывается в 280 раз (на $\lambda = 620 \text{ nm}$) и в 91 раз (на $\lambda = 350 \text{ nm}$) выше, чем в случае нормальной геометрии. Этот экспериментальный факт является достаточно интересным и важным. Ниже рассматривается простая однородная модель фотогенерации носителей заряда, в рамках которой мы попытаемся пояснить причины столь значительных различий фотопроводимости для двух геометрий.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Классический подход

Пространственное распределение плотности электрического тока в макроскопически изотропной пленке, как в случае нормальной, так и в случае планарной геометрии, может быть представлено в виде суперпозиции темнового и фотоэлектрического вкладов следующим образом:

$$\mathbf{J}_s(x, y, z) = [\sigma_0(x, y, z) + \sigma_p(x, y, z)] \mathbf{E}(x, y, z) + e [D_e \nabla n_{0,e}(x, y, z) - D_h \nabla n_{0,h}(x, y, z)], \quad (2)$$

где $\sigma_0(x, y, z)$ — распределение удельной темновой проводимости, $n_{0,e}(x, y, z)$ и $n_{0,h}(x, y, z)$ — темновое

распределение концентрации электронов и дырок, подстрочные индексы « e » и « h » относятся соответственно к электронам и дыркам; $\mathbf{E}(x, y, z)$ — распределение вектора электрического поля, $\sigma_p(x, y, z)$ — распределение удельной фотопроводимости, e — абсолютное значение заряда электрона, $D_{e,h}$ — коэффициенты диффузии соответственно электронов и дырок, а $\nabla \equiv (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$ — векторный дифференциальный оператор градиента.

Первое слагаемое в правой части (2) отражает закон Ома и описывает дрейфовые вклады темнового тока и фототока в результирующую плотность тока при наличии электрического поля. Второе слагаемое определяет диффузионный вклад в общий ток. В случае нормальной геометрии, когда существует встроенное внутреннее электрическое поле, при отсутствии светового возбуждения диффузионная составляющая тока полностью компенсирует дрейфовую составляющую, обеспечивая суммарный нулевой ток во внешней цепи. Таким образом, наличие диффузионной составляющей тока — это условие существования внутреннего электрического поля. В формуле (2) мы записали диффузионную составляющую тока лишь для темновых носителей. Таким образом, мы пренебрегаем диффузионной составляющей фототока, полагая, что генерируемые светом носители заряда слабо меняют темновое пространственное распределение заряда в пленке и, соответственно, не влияют на встроенное внутреннее электрическое поле. Следует также отметить, что в формуле (2) пренебрегается возможной анизотропией пленок. В случае анизотропных органических пленок удельную проводимость и коэффициенты диффузии в (2) необходимо заменить тензорными величинами.

Ниже мы будем обсуждать простейшую — однородную и изотропную — модель фотоэлектричества. В рамках этой модели мы оперируем понятием средней плотности фототока

$$J_p = \sigma_p E_0, \quad (3)$$

где, в соответствии с (2), вместо пространственного распределения удельной фотопроводимости $\sigma_p(x, y, z)$ и электрического поля $\mathbf{E}(x, y, z)$ используются соответствующие средние величины σ_p и E_0 . В нормальной геометрии поле E_0 — это среднее значение внутреннего электрического поля, обусловленного асимметрией электродной системы. В случае планарной геометрии электродная система симметрична, и встроенное внутреннее поле отсутствует. Поэтому внешнее поле E_0 задается внешним напряжением и расстоянием между встречно-штыревыми

электродами. В планарной геометрии, в силу однородности пленки в плоскости xy , встроенное поле и диффузионная составляющая темнового тока отсутствуют в большей части пленки (исключение может быть лишь для узких приэлектродных областей в пленке, что представляется несущественным, если падение напряжения на этих областях мало, а плотность тока рассматривается вдали от электродов).

Рассмотрим теперь теоретическую модель фототока в рамках изотропной и однородной модели. Сначала мы воспользуемся классическим подходом, в котором не будем углубляться в механизм фотогенерации заряда, полагая, что образование зарядов — прямое следствие поглощения фотонов. Если при поглощении фотона с вероятностью A образуется одна электронно-дырочная пара, которая со скоростью $B = 1/\tau$ (τ — время жизни электронно-дырочной пары) рекомбинирует, тогда изменение концентрации электронно-дырочных пар N_{he} описывается известным кинетическим уравнением [12],

$$\frac{dN_{he}}{dt} = N_p A - \frac{N_{he}}{\tau}, \quad (4)$$

где N_p — количество поглощенных фотонов в пленке в единице объема за единицу времени. При слабом поглощении эта величина находится из эксперимента как произведение коэффициента поглощения света и интенсивности падающих на площадку фотонов ($N_p \approx \alpha P_\theta$). Таким образом, в правой части (4) первый член описывает генерацию электронно-дырочных пар, а второй член — их рекомбинацию.

В стационарных условиях $dN_{he}/dt = 0$ и из (4) получаем $N_{he} = N_p A \tau$, а для плотности фототока (3) имеем

$$J_p = (\sigma_{p,e} + \sigma_{p,h}) E_0 \equiv e(\mu_e + \mu_h) N_{he} E_0 = e(\mu_e + \mu_h) E_0 N_p A \tau, \quad (5)$$

где удельная фотопроводимость представлена в виде двух вкладов $\sigma_{p,e}$ и $\sigma_{p,h}$ соответственно для электронов и дырок. В рамках однородной модели, когда изменением концентрации поглощенных фотонов по толщине пленки можно пренебречь, имеем

$$N_p = \frac{P_{\theta,i} - P_{\theta,t}}{\delta z} \equiv \frac{P_{\theta,i}}{\delta z} (1 - e^{-\alpha \delta z}) \approx \alpha P_{\theta,i}, \quad (6)$$

где $P_{\theta,i}$ — интенсивность падающих фотонов, $P_{\theta,t}$ — интенсивность фотонов после прохождения расстояния δz по толщине пленки. В (6) мы воспользовались условием слабого поглощения, когда

$$\alpha \delta z \ll 1, \quad \frac{1 - \exp(-\alpha \delta z)}{\delta z} \approx \frac{1 - (1 - \alpha \delta z)}{\delta z} = \alpha.$$

В этом случае выражение для плотности фототока (5) может быть записано в виде [12]

$$J_p = e(\mu_e + \mu_h)E_0\alpha P_\theta A\tau. \quad (7)$$

Согласно (7), наблюдаемые отличия в значениях удельной фотопроводимости для двух геометрий следует искать в различиях произведения $A\tau$. Формула (7), известное значение величины подвижности электронов ($4 \cdot 10^{-9}$ м²/В·с) в α -CuPc [13] и таблица позволяют сделать грубую оценку величины $A\tau$ на длине волны 620 нм: $A\tau = 3.5 \cdot 10^{-9}$ с для нормальной структуры № 1, и $A\tau = 2 \cdot 10^{-6}$ с для планарной структуры № 2. Отметим, что условие слабого поглощения — это одно из условий однородной модели, когда можно пренебречь градиентом концентрации фотовозбуждаемых носителей заряда.

Предположить, что время жизни τ электронно-дырочных пар в планарной геометрии более чем на два порядка выше, чем в образцах-сэндвичах, довольно затруднительно. Тот факт, что в планарной геометрии пленка открыта со стороны атмосферы, должен, скорее, способствовать уменьшению времени жизни, так как дополнительные атмосферные примеси должны содействовать рассеиванию и рекомбинации электронов и дырок. Однако, в фотovoltaике с фталоцианином меди (донором) и фуллереном C₆₀ (акцептором) внешняя квантовая эффективность достигает 50 % [2], а с фталоцианином Cl-AlPc — почти 100 % [14] в длинноволновой спектральной области, где C₆₀ практически не поглощает света. Поэтому становится важным раскрытие сути параметра A , определяющего вероятность образования электронно-дырочных пар при поглощении фотонов.

3.2. Экситонная модель

До сих пор мы не обсуждали механизм фотогенерации электронно-дырочных пар. В изложенном выше классическом подходе мы лишь ввели вероятность A генерации электронно-дырочной пары в результате поглощения фотона. В последнее время фотогенерацию зарядов в органических материалах все чаще связывают с диссоциацией таких квазичастиц, как экситоны [15]. Ниже мы приводим простейшую однородную экситонную модель, в рамках которой и обсудим полученные нами экспериментальные различия в фотопроводимости для нормальной и планарной геометрий.

Если N_{ex} — число возбужденных в системе экситонов, то по аналогии с (4) можно записать следующее кинетическое уравнение:

$$\frac{dN_{ex}}{dt} = p_G N_0 - \frac{1}{\tau_0} N_{ex} - \frac{1}{\tau_q} N_{ex}, \quad (8)$$

где нами выделено три процесса. Первый член в правой части (8) соответствует процессу генерации экситонов, где p_G означает вероятность рождения экситона за единицу времени при поглощении света нейтральными молекулами в основном состоянии (их концентрация равна N_0). Второй член отражает процесс рекомбинации экситонов со скоростью $1/\tau_0$ в исходное нейтральное состояние без образования свободных зарядов. Третий член ($\sim 1/\tau_q$) указывает на диссоциацию (развал) экситона с образованием электронно-дырочной пары, которая затем участвует в создании фотопроводимости. В нестационарных условиях (например, сразу после отключения источника света) экситоны не образуются ($p_G N_0 = 0$) и решение уравнения (8) принимает вид

$$N_{ex}(t) = N_{ex,0} \exp\left(-\frac{\tau_0 + \tau_q}{\tau_0 \tau_q} t\right) \equiv N_{ex,0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{ex}}\right), \quad (9)$$

где

$$\tau_{ex} = \frac{\tau_0 \tau_q}{\tau_0 + \tau_q}$$

— время жизни экситона, а $N_{ex,0}$ — количество экситонов в момент отключения света.

Экситоны возникают в результате светового возбуждения N_0 молекул в основном состоянии, поэтому и для этих молекул по аналогии с (8) справедливо уравнение

$$\frac{dN_0}{dt} = -p_G N_0 + \frac{1}{\tau_0} N_{ex} + G_q, \quad (10)$$

где выделено три канала изменения количества молекул в основном состоянии. Первый член в правой части ($p_G N_0$) теперь зависит от количества поглощенных фотонов и показывает убыль (знак минус) количества невозбужденных молекул. Второй член описывает пополнение молекул в основном состоянии за счет рекомбинации (распада) экситонов в нейтральное состояние без образования электронно-дырочных пар. В третьем члене (G_q) сведены другие возможные каналы пополнения количества нейтральных молекул в основном состоянии, например, рекомбинация электронно-дырочных пар. Если рекомбинация электронно-дырочных пар — единственный побочный канал, то $G_q = N_{he}/\tau$, где τ — время жизни электронно-дырочной пары.

Уравнения (8) и (10) образуют полную систему уравнений. Вычитая (10) из (8) и полагая производные равными нулю (стационарный случай) находим стационарное количество экситонов при постоянно включенном источнике света:

$$N_{ex} = (2p_g N_0 - G_q) \frac{\tau_0 \tau_q}{\tau_0 + 2\tau_q}. \quad (11)$$

Теперь, учитывая, что для изменения концентрации электронно-дырочных пар во времени имеет место уравнение, аналогичное (4), где $N_p A$ следует заменить величиной N_{ex}/τ_q , легко получить выражение для стационарного значения концентрации электронно-дырочных пар $N_{he} = N_{ex}\tau/\tau_q$. Таким образом, учитывая (11), для плотности фототока имеем

$$J_p = e(\mu_e + \mu_h)N_{he}E_0 = e(\mu_e + \mu_h)E_0(2p_g N_0 - G_q) \frac{\tau_0}{\tau_0 + 2\tau_q} \tau. \quad (12)$$

Сравнивая формулы (12) и (7), для вероятности образования электронно-дырочных пар получаем

$$A = \frac{1}{\alpha P_{\theta,i}} (2p_g N_0 - G_q) \frac{\tau_0}{\tau_0 + 2\tau_q}. \quad (13)$$

Если предположить, что каждый поглощенный фотон приводит к образованию экситона, то $p_g N_0 \approx \alpha P_{\theta,i}$ и

$$A = \left(1 - \frac{1}{2\alpha P_{\theta,i}} G_q\right) \frac{2\tau_0}{\tau_0 + 2\tau_q}. \quad (14)$$

Выражения (13) и (14) дают нам связь между вероятностью образования электронно-дырочной пары в классической модели и характерными временами экситонного состояния.

Если время рекомбинации экситонов много больше времени их диссоциации на электронно-дырочные пары ($\tau_0 \gg \tau_q$), то из формулы (14) легко видеть, что вероятность образования электронно-дырочной пары слабо зависит от характерных времен экситонного состояния и определяется исключительно процессами поглощения фотонов и рекомбинацией электронно-дырочных пар. В этом случае плотность фототока пропорциональна времени жизни электронно-дырочной пары:

$$J_p \approx e(\mu_e + \mu_h)E_0(2\alpha P_{\theta,i} - G_q)\tau. \quad (15)$$

В рамках данного предельного случая наблюдаемые в эксперименте сильные различия приходится связывать с очень значительным возрастанием времени жизни τ электронно-дырочных пар.

Ситуация существенно меняется в противоположном случае, когда $\tau_0 \ll \tau_q$. Вероятность образования электронно-дырочной пары становится пропорциональной времени жизни экситона ($\tau_{ex} = \tau_0 \tau_q / (\tau_0 + \tau_q) \approx \tau_0$) и обратно пропорциональной времени его диссоциации ($A \propto \tau_0 / \tau_q$), а плотность фототока определяется как

$$J_p \approx e(\mu_e + \mu_h)E_0 \left(\alpha P_{\theta,i} - \frac{1}{2} G_q \right) \frac{\tau_0}{\tau_q} \tau. \quad (16)$$

В этом случае увеличение плотности фототока в планарной геометрии можно связать с увеличением времени жизни экситонов, или с увеличением скорости их диссоциации $1/\tau_q$. Последнее представляется наиболее вероятным, если учесть, что молекулы кислорода, являясь сильными акцепторами, могут выступать в качестве центров диссоциации экситонов. Например, уже давно замечено, что фотопроводимость α -CuPc в вакууме порядка 10^{-6} Торр на несколько порядков величины меньше, чем в атмосфере кислорода [9, 16]. Такое же явление наблюдается и с другими фталоцианинами и акцепторными примесями [17]. Мы провели дополнительные исследования образцов №1 и №2 в специальной камере с кварцевыми окнами и возможностью откачки воздуха до 10^{-3} Торр в течение одного часа. Оказалось, что фоточувствительность образца-сэндвича №1 за это время не изменилась, тогда как в образце №2 (ВШ) фоточувствительность обратимо уменьшилась на порядок величины.

Таким образом, вполне вероятно, что процесс образования свободных носителей заряда проходит через промежуточную стадию возбуждения экситонов с последующей их рекомбинацией и диссоциацией на электроны и дырки. Диссоциация, по-видимому, происходит при столкновениях экситонов с примесными центрами кислорода, особенно в поверхностном слое α -CuPc [18]. Заметим, что в нашем случае толщина пленок α -CuPc составляет всего около 60 нм и фактически вся пленка в образце №2 (ВШ), находясь в открытой атмосфере, как раз и является тем самым поверхностным слоем. Напротив, в образце-сэндвиче №1 пленка не может считаться поверхностным слоем, поскольку при напылении в вакууме она освобождается от кислорода и надежно закрывается алюминиевым электродом. В случае, когда нет специальных донорно-акцепторных границ, способствующих диссоциации экситонов, остается полагать, что местом такой диссоциации является поверхность планарного образца №2, где сильные локальные (межмолекулярные) поля образуются в донорно-акцепторных парах фталоцианин-кис-

лород. Этот результат может быть очень интересен и важен при исследовании органических фотополупроводников в области плазмоники с применением субмикронных металлических решеток.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследована фоточувствительность хорошо известного органического полупроводника фталоцианина меди (α -CuPc). Экспериментально были измерены спектры плотности фототока в образцах пленок α -CuPc для двух принципиально различающихся геометрий: а) нормальной, когда пленка находится между двумя электродами, образуя с ними сэндвичевую структуру, и фототок регистрируется вдоль нормали к пленке, и б) планарной, когда пленка нанесена поверх системы встречно-штыревых микроэлектродов, а фототок протекает в плоскости пленки. В результате измерений обнаружено, что удельная фотопроводимость в системе встречно-штыревых электродов более чем на два порядка величины превышает таковую в нормальной геометрии. Для объяснения этого эффекта предложена экситонная модель генерации электронно-дырочных пар. В рамках этой модели увеличение фотопроводимости в планарной геометрии объясняется увеличением скорости диссоциации экситонов благодаря проникновению в объем пленки атомов кислорода.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-12-00553). Авторы благодарны Е. А. Лукьянцу за предоставление образца α -CuPc высокой чистоты и С. В. Яблонскому за обсуждение работы и помощь в экспериментах.

ЛИТЕРАТУРА

1. C.-F. Lin, M. Zhang, S.-W. Liu, T.-L. Chiu, and J.-H. Lee, *Int. J. Mol. Sci.* **12**, 476 (2011).
2. P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **93**, 3693 (2003).
3. А. Н. Алешин, *УФН* **183**, 657 (2013).
4. L. Wang, K.-J. Jin, J. Xing, C. Ge, Y. Lu, W. Zhou, and G. Yang, *Appl. Opt.* **52**, 3473 (2013).
5. A. I. Nusir, A. M. Hill, M. O. Mansreh, and J. B. Herzog, *Photon. Res.* **3**, 1 (2015).
6. Н. А. Atwater and A. Polman, *Nat. Mater.* **9**, 205 (2010).
7. H. Dittlacher, F. R. Aussenegg, J. R. Krenn, B. Lamprecht, G. Jakopic, and G. Leising, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 161101 (2006).
8. А. Е. Краснок, И. С. Максимов, А. Е. Денисюк, П. А. Белов, А. Е. Мирошниченко, К. Р. Симовский, Ю. С. Кившарь, *УФН* **183**, 561 (2013).
9. А. Т. Вартамян, И. А. Карпович, *ЖФХ* **32**, 178 (1958).
10. A. K. Mahapatro and S. Ghosh, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4840 (2002).
11. S. Benerjee, A. P. Parhi, S. Sundar Kumar, and S. Satyendra Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 223303 (2009).
12. С. М. Рывкин, *Фотоэлектрические явления в полупроводниках*, Физматлит, Москва (1963), с. 404.
13. C.-W. Chu, V. Shrotriya, G. Li, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 153504 (2006).
14. Rh. Balley-Salzman and B. P. Rand, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 013508 (2007).
15. B. Kippelen and J.-L. Bredas, *Energy Environ.* **2**, 251 (2009).
16. А. Т. Вартамян, И. А. Карпович, *ДАН СССР* **111**, 561 (1956).
17. В. А. Бендерский, Н. Н. Усов, *ДАН СССР* **167**, 848 (1965).
18. Ф. Гутман, Л. Лайонс, *Органические полупроводники*, Мир, Москва (1970), с. 386–450.