

БИСТАБИЛЬНОСТЬ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ПЛЕНКАХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФУЛЛЕРЕН-ФТАЛОЦИАНИНОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

*С. П. Палто**, *В. В. Лазарев*, *А. Р. Гейвандов*, *С. Г. Юдин*

*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук
(ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН)*

Поступила в редакцию 28 января 2021 г.,
после переработки 16 февраля 2021 г.
Принята к публикации 24 февраля 2021 г.

Исследованы фотоэлектрические свойства тонких пленок на основе органической композиции из фуллерена (C_{60}), фталоцианина цинка ($ZnPc$) и сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом $P(VDF-TrFE)$. Показано, что наряду с выраженными фотоэлектрическими свойствами, характерными для фуллерен-фталоцианиновых смесей, данному материалу присущи и сегнетоэлектрические свойства. Обнаружено, что сегнетоэлектрическое переключение поляризации приводит к бистабильному переключению фотоэлектрического эффекта с существенным ростом ампер-ваттной чувствительности в одном из заполяризованных состояний. Эффект объясняется изменением встроенного локального электрического поля, зависящего от направления вектора сегнетоэлектрической поляризации и действующего внутри полостей молекулярных гетеропереходов $ZnPc/C_{60}$.

DOI: 10.31857/S0044451021080083

1. ВВЕДЕНИЕ

Органические материалы находят все большее применение в устройствах современной фотоники и нанoeлектроники. Это светодиодные гетероструктуры, фотовольтаические элементы, детекторы электромагнитного излучения в различных спектральных диапазонах и др. [1–4]. В последнее время особое внимание уделяется преобразователям световой (солнечной) энергии в электрическую [5–8], а также фотодетекторам [9–12]. Привлекательность органических материалов обусловлена не только экономическими факторами, связанными с дешевизной технологических процессов их получения, но и с разнообразием их физико-химических, оптических и фотонных свойств, которыми в широком диапазоне можно управлять как изменением химической структурной формулы материалов, так и созданием композиционных материалов в результате простого смешивания отдельных компонентов.

Несмотря на упомянутые достоинства, существенным недостатком органических фотопреобразователей является все еще недостаточная квантовая эффективность преобразования световой энергии в электрическую. Кроме того, фотодетекторы на основе органических материалов зачастую требуют внешнего электрического смещения. Однако наличие такого смещения не приемлемо, если речь идет, например, о преобразователях света в электрическую энергию. В случае детекторов светового излучения внешнее электрическое смещение также не всегда желательно, так как может приводить к увеличению шума и уменьшению обнаружительной способности. Поэтому важным направлением исследований является поиск таких материалов, которые способствуют увеличению фотоэлектрической эффективности в схемах без внешнего электрического смещения.

Известно, что эффективность преобразования света в электричество у фотовольтаических преобразователей может быть повышена за счет введения в активную область преобразователя поляризуемых сегнетоэлектрических слоев, изменяющих

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

внутреннее (встроенное) постоянное электрическое поле, действующее на фотогенерируемые носители заряда. Например, в работах [5, 6] с помощью тонкого (около 2 нм) слоя полимерного сегнетоэлектрика удалось повысить эффективность солнечного элемента примерно в 2 раза. В работе [12] использование даже неполяризованного сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом P(VDF-TrFE) в качестве добавки также увеличивает эффективность преобразования. Почти десятикратное возрастание фототока наблюдалось в слоевой гетероструктуре «фталоцианин меди CuPc – сегнетоэлектрик P(VDF-TrFE)» [13] после ее поляризации внешними импульсами электрического напряжения.

В настоящей работе исследуется композиционный материал на основе органических полупроводников фуллерена C₆₀ и фталоцианина цинка ZnPc, смешанных с сополимером P(VDF-TrFE). Использование данного композиционного материала приводит к принципиальным отличиям исследуемой системы от структуры, изученной ранее [13]. Если в работе [13] изучалась сложная слоевая структура, то в данном случае имеется лишь один слой из композиционного материала. Это не только упрощает процесс приготовления фоточувствительных элементов, но и, как показано ниже, приводит к принципиальным изменениям в формировании встроенного электрического поля и его влиянию на фотовольтаические свойства. Следует, однако, отметить, что наличие значительного количества сегнетоэлектрического сополимера P(VDF-TrFE), который является хорошим диэлектриком, приводит к тому, что фотоэлектрический отклик имеет место лишь в случае использования модулированного светового потока. Это делает затруднительным применение данного материала в устройствах для преобразования солнечного света в электрическую энергию. По аналогии с пироэлектрическими материалами, где отклик возникает на нестационарный поток излучения, данный материал может найти применение главным образом в фотоэлектрических детекторах для регистрации модулированного света. В последнем случае важным параметром становится обнаружительная способность детекторов данного типа. Улучшение диэлектрических свойств описываемого материала по сравнению с похожими фталоцианин-фуллереновыми комплексами должно, на наш взгляд, способствовать улучшению обнаружительной способности [14], так как устраняется канал возникновения шума, связанный с протеканием постоянного тока.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ

Композиционный материал состоит из трех составляющих в следующем весовом соотношении: 1) 54 % фталоцианина цинка ZnPc (НИОПИК); 2) 12 % фуллерена C₆₀ (Sigma Aldrich); 3) 34 % сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом P(VDF-TrFE) молекулярного состава 65 %/35 % VDF/TrFE от компании Solvay (рис. 1).

Фотоэлектрические свойства композитов на основе ZnPc и фуллеренов без P(VDF-TrFE) подробно изучались нами в работах [14, 15]. Сополимер P(VDF-TrFE) известен своими сегнетоэлектрическими свойствами (значение переключаемой спонтанной поляризации, согласно нашим измерениям, составляет примерно 0.06 Кл/м²), однако его сравнительно малая доля (34 вес. %) априори не гарантирует наличия сегнетоэлектрических свойств.

Пленка толщиной 85 ± 5 нм из композиционного материала формировалась на подложке из кварцевого стекла с предварительно нанесенным прозрачным электродом из SnO₂ методом одновременного термического испарения в вакууме порошков исходных веществ (использовался вакуумный пост ВУП-4). Далее на поверхность композиционной пленки напылялся алюминиевый электрод в виде полоски шириной 4 мм. Таким образом, формировался конденсаторный элемент с площадью перекрытия электродов 5×4 мм². Отметим также, что для увеличения проводимости электродные пленки SnO₂, которые наносились на кварцевые подложки методом пиролиза, были легированы донорными примесями сурьмы.

Указанная выше толщина органической пленки была измерена с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4М (ЛОМО) вне области перекрытия электродов. Эти же безэлектродные области образца использовались для измерения спектров оптической плотности пленки с помощью оптоволоконного спектрометра AvaSpec 2048.

Для измерений фотоэлектрических свойств использовалась установка на основе монохроматора МДР-23 (ЛОМО), управляемого специально созданным нами программным обеспечением PhysLab, в котором реализован комплекс виртуальных приборов, использующий 16-разрядные аналого-цифровые и цифро-аналоговые преобразователи. В качестве источника света на входе монохроматора использовалась галогенная лампа КГМ 12-100 (12 В, 100 Вт). Этот свет модулировался механическим прерывателем с частотой 320 Гц. Модулированный свет с выхода монохроматора возбуждал в образ-

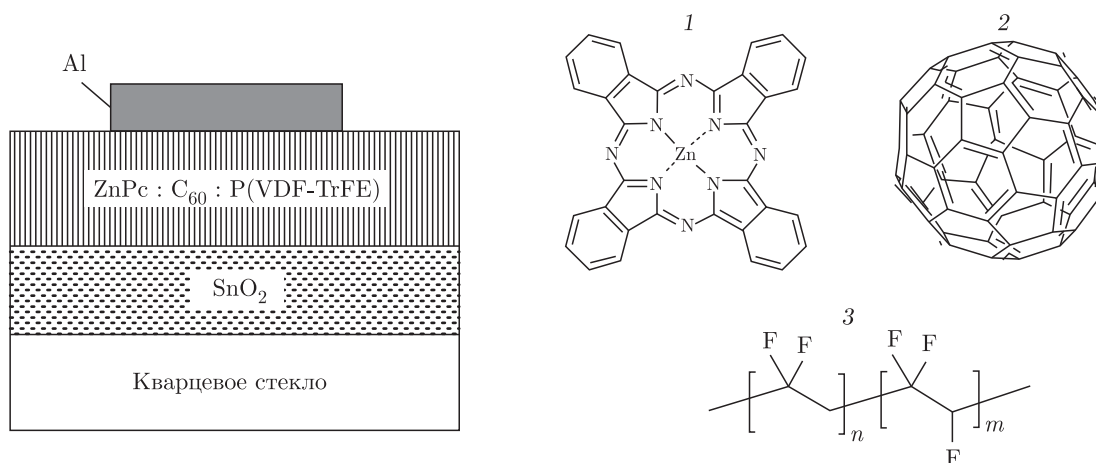


Рис. 1. Схема фотоэлектрического элемента и структурные формулы компонентов, входящих в композиционный сегнетоэлектрический материал $\{ZnPc : C_{60} : P(VDF-TrFE)\}$: 1 — фталоцианин цинка $ZnPc$; 2 — фуллерен C_{60} ; 3 — сополимер винилиденфторида с трифторэтиленом $P(VDF-TrFE)$

це фотоэлектрический сигнал, который регистрировался методом синхронного детектирования. Метод синхронного детектирования реализован программно (PhysLab) с использованием 16-битного аналого-цифрового преобразователя (частота дискретизации сигнала до 200 кГц). Для калибровки установки, с целью получения абсолютных данных об ампер-ваттной чувствительности пленок, использовался калиброванный в широком спектральном диапазоне (200–1100 нм) кремниевый фотодиод (RS No. 564-37, Germany). В этой же установке была предусмотрена возможность подключения к образцу генератора импульсов напряжения для поляризации композиционной пленки.

Измерения сегнетоэлектрических свойств проводились на установке, включающей генератор напряжения треугольной формы, преобразователь ток–напряжение и цифровой осциллограф. К образцу прикладывалось напряжение треугольной формы на частоте 2 Гц с амплитудой до 20 В. Возникающий в электрической цепи ток преобразовывался в электрическое напряжение и регистрировался цифровым осциллографом. Обработка данных заключалась в разделении различных вкладов в токовом отклике, таких как линейный омический вклад U/R , где U — электрическое напряжение, R — омическое сопротивление образца, и ток смещения

$$\frac{dD}{dt} = C \frac{dU}{dt} + \frac{dP_s}{dt},$$

где D — нормальная к пленке компонента вектора электрической индукции, C — электрическая ем-

кость при малых электрических напряжениях, а P_s — сегнетоэлектрическая поляризация. В свою очередь, из тока смещения выделялся характерный нелинейный вклад dP_s/dt , связанный с сегнетоэлектрическим переключением пленки, интегрирование которого позволяло получать петли гистерезиса сегнетоэлектрического переключения.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим сначала диэлектрические свойства нашего образца в сравнительно слабых электрических полях, когда образец ведет себя как линейный диэлектрик. Эти свойства иллюстрируются данными измерений частотной зависимости электрической емкости образца (C) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) при амплитуде электрического напряжения на образце до 1 В (рис. 2). С учетом толщины пленки ($d = 85$ нм) и площади перекрытия электродов ($S = 20$ мм²) легко найти, что в области низких частот (0–5 кГц) действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости лежит в диапазоне 5.3–4.4. При этом диэлектрические потери, определяемые тангенсом угла диэлектрических потерь

$$\text{tg } \delta = \frac{1}{\omega CR},$$

соответствуют уровню $5 \cdot 10^{-2}$ и объясняются проводимостью материала, которая из данных на рис. 2 оценивается значением $5 \cdot 10^{-9}$ Ом⁻¹ · м⁻¹. Для

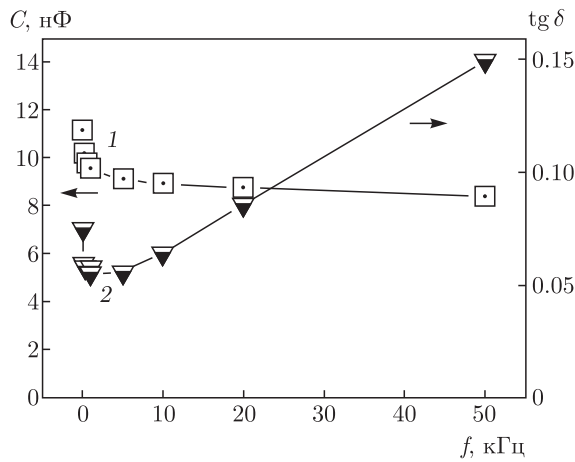


Рис. 2. Частотные зависимости электрической емкости (1) и диэлектрических потерь (2) для композиционной пленки толщиной 85 нм между электродами SnO₂ и Al

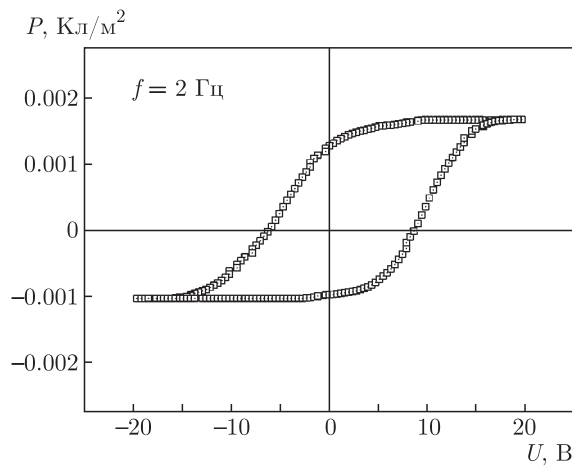


Рис. 3. Петля сегнетоэлектрического переключения поляризации для образца композиционной пленки из материала ZnPc : C₆₀ : P(VDF-TrFE), полученная в результате интегрирования кривой токового отклика по периоду прикладываемого электрического напряжения треугольной формы с частотой 2 Гц

сравнения отметим, что относительная диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрического сополимера P(VDF-TrFE) в этой же области частот примерно в два раза больше. На частотах свыше 5 кГц наблюдается рост диэлектрических потерь, что указывает на существование релаксационных процессов, которые могут быть связаны как с коллективным движением диполей сегнетоэлектрического сополимера, так и с релаксационными процессами в областях локализации объемных гетеропереходов ZnPc-C₆₀.

В сравнительно сильных электрических полях, когда электрическое напряжение на пленке превышает 10 В, диэлектрический отклик становится сильно нелинейным с выраженной петлей гистерезиса, характерной для сегнетоэлектриков (рис. 3). Как видно на рисунке, петля не является симметричной. Разница в абсолютных значениях коэрцитивного электрического напряжения $U_{c+|P=0} = 8.6$ В для переключения в состояние с положительной поляризацией и напряжением $U_{c-|P=0} = -6.3$ В для перехода в состояние с отрицательной величиной поляризации составляет 2.3 В. Это объясняется как различием электронных свойств электродов Al и SnO₂, так и особенностями переключения встроенного электрического поля, что более детально рассматривается ниже. Известно, что разница между работами выхода для разных типов электродов приводит к встроенному электрическому полю в зазоре между ними [5, 14]. Поскольку работа выхода из SnO₂ превышает работу выхода из Al, встроенное поле направлено от алюминиевого электрода к электроду SnO₂. Из петли гистерезиса легко также оценить коэрцитивное поле $8.8 \cdot 10^7$ В/м и переключаемую поляризацию $P \cong 1.2 \cdot 10^{-3}$ Кл/м². Хотя это значение поляризации примерно в 5 раз меньше значения, измеренного нами для чистого сополимера P(VDF-TrFE), оно все же является весьма значительным. Соответствующее электрическое поле деполяризации (P/ϵ_0) достигает внушительных значений $1.3 \cdot 10^8$ В/м, и можно ожидать существенного влияния этого поля на фотоэлектрические свойства композиционной пленки.

На рис. 4 показано изменение амплитуды фотоэлектрического отклика во времени по мере кратковременной поляризации образца импульсами электрического напряжения длительностью в одну секунду (стрелками показаны моменты времени поляризации образца). Начальный момент времени ($t = 0$) соответствует свежеприготовленному (неполяризованному) образцу. Ампер-ваттная чувствительность в этом случае составляет $1.1 \cdot 10^{-3}$ А/Вт. Эта величина близка к известным значениям для фуллерен-фталоцианиновых комплексов [14]. Поляризация образца положительным импульсом напряжения (электрический потенциал отсчитывается по отношению к электроду SnO₂) приводит к почти десятикратному росту ампер-ваттной чувствительности, которая достигает значений, близких к 10^{-2} А/Вт.

Последующая реполяризация образца отрицательными импульсами приводит к снижению ампер-ваттной чувствительности, которая становится

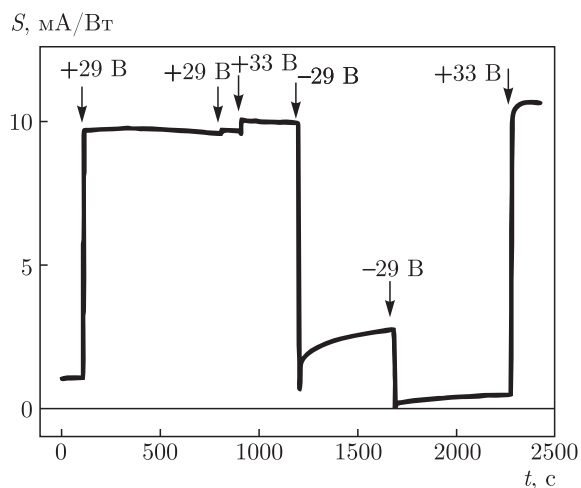


Рис. 4. Эволюция ампер-ваттной чувствительности (длина волны $\lambda = 610$ нм) во времени при различных состояниях после поляризации образца коротким импульсом напряжения (длительность импульса 1 с; стрелками показаны моменты поляризации). Знак поляризующего электрического напряжения определяется по отношению к электроду SnO_2

даже меньше, чем для свежеприготовленного образца. Следует, однако, отметить, что одного отрицательного импульса длительностью 1 с недостаточно для полной переполаризации пленки. Это объясняется дисперсией времен релаксации [16] и необходимостью достаточно длительного или многократного воздействия внешнего поляризирующего поля для переключения поляризации во всем объеме пленки. Как видно на рис. 4, лишь повторное воздействие отрицательного поляризирующего импульса ($U = -29$ В, $t \approx 1600$ с) обеспечивает значение фоточувствительности ниже, чем у свежеприготовленного образца.

Сразу после воздействия внешнего поляризирующего поля (переключения поляризации) наблюдается некоторая релаксация, которая характеризуется множеством времен, зависящих от амплитуды и длительности воздействия переполаризующих импульсов напряжения, что, как уже отмечалось, характерно для $\text{P}(\text{VDF}-\text{TrFE})$. Непосредственно после выключения поляризирующего электрического поля наблюдается сравнительно быстрая (порядка 10 с) релаксация уровня фотоэлектрического отклика. Тем не менее она существенно медленнее максвелловской релаксации (в нашем случае оценка времени максвелловской релаксации дает значение 10^{-2} с). Поэтому мы связываем наблюдаемую релаксацию ампер-ваттной чувствительности главным образом с пространственной неоднородностью поли-

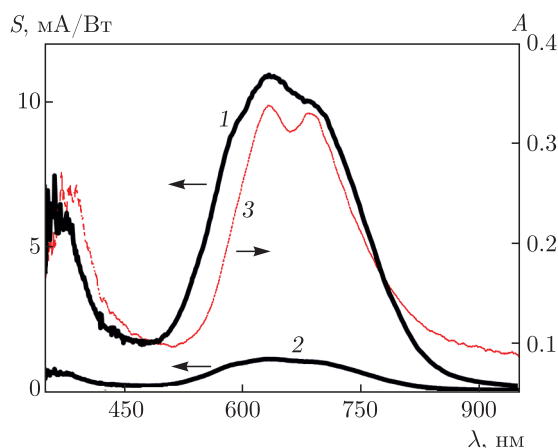


Рис. 5. (В цвете онлайн) Спектры ампер-ваттной чувствительности (1, 2) и оптического поглощения (3). Кривые 1 и 2 соответствуют состояниям с противоположными поляризациями, полученными при поляризации образца импульсами положительного ($U = +30$ В) и отрицательного ($U = -30$ В) напряжения

мерной сегнетоэлектрической матрицы, когда существует определенная доля материала, для которой процесс переполаризации не завершается на временном промежутке действия поляризирующего импульса, и эта доля материала релаксирует в исходное состояние.

Это предположение подтверждается уже упомянутым фактом, что характер релаксации зависит от амплитуды и длительности воздействия переполаризующих импульсов напряжения. Например, многократное воздействие поляризирующих импульсов приводит к более высокому и стабильному уровню сегнетоэлектрической поляризации и, соответственно, фоточувствительности. В наших экспериментах после воздействия положительных поляризирующих импульсов длительностью 1–2 с выход на стабильный уровень, составляющий не менее 90 % от максимального уровня фоточувствительности, происходил примерно в течение нескольких часов. Процесс переключения можно повторять многократно. Таким образом, можно говорить о бистабильном переключении ампер-ваттной чувствительности фотоэлемента.

Спектральные зависимости ампер-ваттной чувствительности фотоэлемента в двух состояниях показаны на рис. 5. В видимой области спектра максимальное значение фотоэлектрического эффекта имеет место на длине волны, которая совпадает с длиной волны максимального поглощения ZnPc ($\lambda = 634$ нм). Следует отметить, что и в более ко-

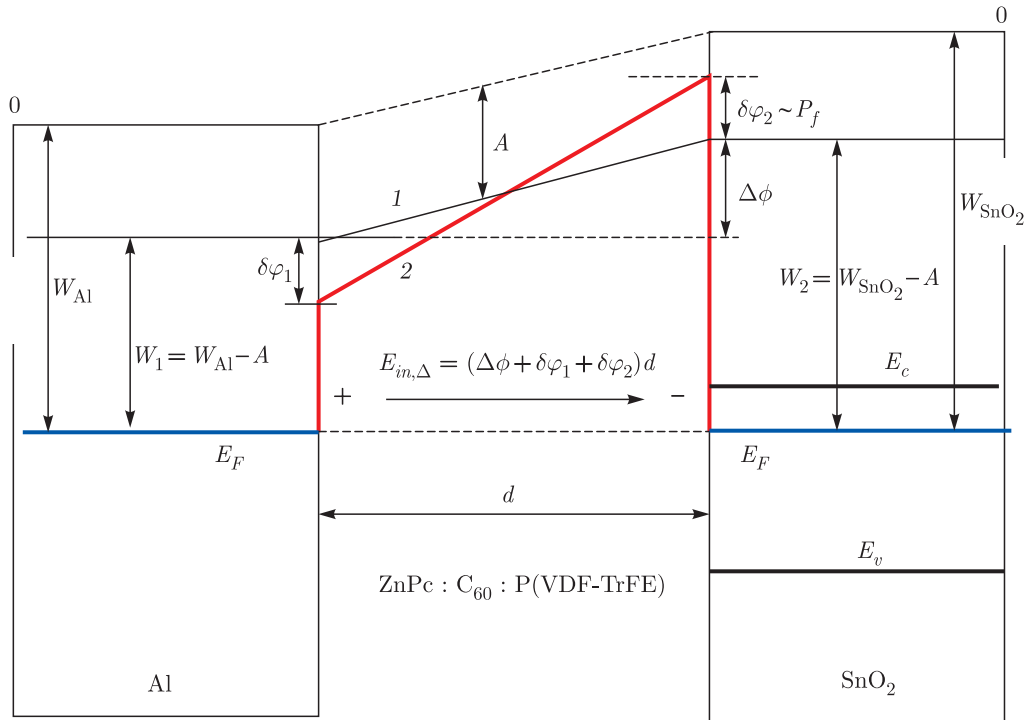


Рис. 6. (В цвете онлайн) Энергетическая диаграмма, поясняющая возникновение и изменение встроенного электрического поля $E_{in,\Delta}$ внутри пленки за счет влияния сегнетоэлектрической поляризации на энергетические барьеры выхода электрона из электродов Al и SnO₂. Обозначения: W_{Al} и W_{SnO_2} — работы выхода электрона в вакуум соответственно из алюминия и двуоксида олова; A — энергия сродства электрона в композиционном материале (положение дна зоны проводимости по отношению к вакууму); E_F — уровень Ферми; E_c и E_v — соответственно уровни границ зоны проводимости и валентной зоны в SnO₂

ротковолновой области (500–590 нм), где поглощение света молекулами фталоцианина существенно меньше, а поглощение молекулами C₆₀ мало из-за их существенно меньшей концентрации в композиционной смеси, фотоэлектрический эффект все же остается весьма значительным. Последнее указывает на важность смешанных электронных состояний, связанных с взаимодействием молекул фуллерена и фталоцианина [15]. Аналогично объясняется и максимум фотоэлектрического эффекта в коротковолновой области спектра вблизи длины волны 365 нм, которая соответствует перекрытию коротковолновой B-полосы (полоса Сорэ) ZnPc (340 нм) и полосы фуллерена C₆₀ с максимумом поглощения примерно на 390 нм.

Эффект бистабильного переключения ампер-ваттной чувствительности может быть объяснен в рамках модели множества объемных гетеропереходов, образуемых молекулами ZnPc и C₆₀ [14], которые находятся в переключаемом встроенном локальном поле, зависящем от поляризации сегнетоэлектрика.

Рассмотрим простейшую модель, иллюстрируемую энергетической диаграммой для структуры Al-пленка-SnO₂ на рис. 6 и различными вкладами в локальное поле, рис. 7. Согласно данным работы [17], дно зоны проводимости SnO₂ лежит на уровне $E_c = -4.9$ эВ, а уровень валентной зоны соответствует $E_v = -8.5$ эВ по отношению к вакууму (0 эВ). Так как наша пленка SnO₂ легирована донорными примесями сурьмы, уровень Ферми E_F должен быть выше середины запрещенной зоны, т. е. ближе к зоне проводимости, и отсчитываемую от этого уровня работу выхода W_{SnO_2} можно оценить в диапазоне 5–6.5 эВ. С другой стороны, работа выхода W_{Al} электрона из Al не превышает 4.2 эВ. Таким образом, при образовании контактного перехода Al-пленка-SnO₂ установление термодинамического равновесия и выравнивание уровней Ферми будет сопровождаться перетеканием электронов от алюминиевого электрода к электроду из SnO₂ с образованием контактной разности потенциалов

$$\Delta\phi = W_{SnO_2} - W_{Al} > 0.8 \text{ В.} \quad (1)$$

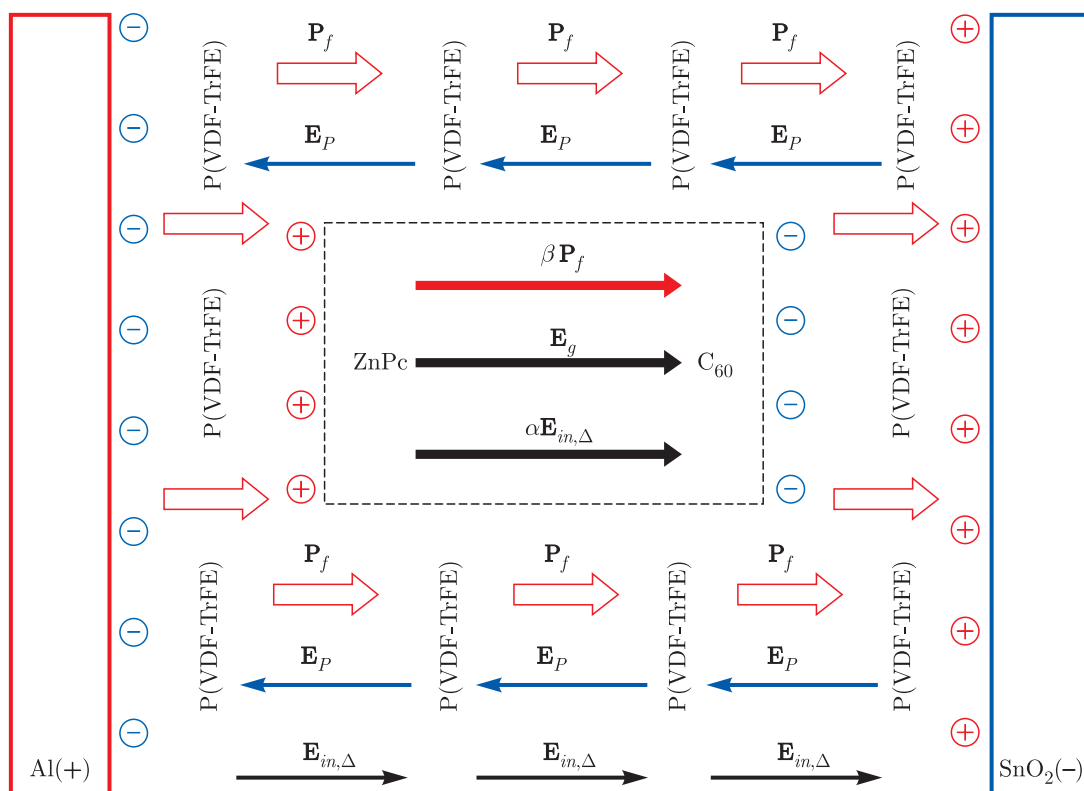


Рис. 7. (В цвете онлайн) Схема, поясняющая различные вклады в локальное электрическое поле внутри полости, содержащей молекулярный гетеропереход ZnPc/C₆₀ (полость условно ограничена штриховой линией). ZnPc, C₆₀ и P(VDF-TrFE) — см. 1, 2, и 3 на рис. 1; $\alpha E_{in,\delta}$ — вклад в локальное поле от поля $E_{in,\Delta}$, связанного с разностью работ выхода электрона из электродов Al и SnO₂ (в результате выравнивания уровней Ферми поверхность Al оказывается под более высоким электрическим потенциалом (+) по сравнению с потенциалом (-) на поверхности SnO₂, см. рис. 6); βP_f — вклад в локальное поле от сегнетоэлектрической поляризации; E_g — вклад в локальное поле, связанный с образованием молекулярного гетероперехода; E_p — поле деполяризации внутри сегнетоэлектрического сополимера. Показан случай после поляризации сегнетоэлектрического сополимера положительным напряжением (положительный потенциал был приложен к Al, что привело к состоянию, когда вектор P_f направлен к электроду SnO₂)

Эта разность потенциалов приводит к значению среднего встроенного поля $E_{in} = \Delta\phi d$, направленного от Al к SnO₂ (d — толщина пленки).

Следует, однако, отметить, что сказанное справедливо лишь в случае неполярной пленки. В случае поляризованной сегнетоэлектрической пленки ситуация меняется по двум основным причинам. Во-первых, из-за наличия сегнетоэлектрической поляризации P_f возможно изменение контактной разности потенциалов. Например, если вектор сегнетоэлектрической поляризации направлен от электрода SnO₂ к электроду Al, то поле деполяризации будет направлено в обратном направлении (от Al к SnO₂). В этом случае положительный поляризационный заряд (связанный с молекулами сополимера) вблизи Al-электрода должен способствовать уменьшению энергетического барьера для выхода электронов из Al на величину $\delta\varphi_1$, а

соответствующий отрицательный заряд на границе SnO₂ — увеличению барьера на $\delta\varphi_2$. Таким образом, среднее встроенное поле, связанное с контактной разностью потенциалов, модифицируется, и в рамках простейшей линейной модели это поле можно представить в виде

$$E_{in,\Delta} = [\Delta\phi \pm (\delta\varphi_1 + \delta\varphi_2)] d, \quad (2)$$

где знак «±» относится к состояниям с разными направлениями вектора сегнетоэлектрической поляризации. Отметим также, что в отличие от ситуации в работе [13], где наличие поляризации приводит к возникновению поля вне слоя сегнетоэлектрика, в данном случае речь идет об электрическом поле внутри сегнетоэлектрической матрицы. Подчеркнем, что нами рассматривается простейшая модель, когда свободный и поляризационный (связанный) заряды локализуются вблизи границ пленки, в об-

ласти непосредственного контакта с электродами. Мы не учитываем изгиба зон вблизи границ. Поэтому формулу (2) следует рассматривать как соотношение, позволяющее лишь качественно анализировать вклад во встроенное электрическое поле, действующее в объеме пленки. Кроме того, важнейшим моментом является то, что наша пленка неоднородна, а фотоэлектрический эффект возникает благодаря объемным молекулярным гетеропереходам ZnPc/C₆₀. Поэтому мы обязаны анализировать поле, действующее внутри некоторой полости сегнетоэлектрической матрицы, где локализованы молекулярные гетеропереходы ZnPc/C₆₀ (см. рис. 7). Последнее является чрезвычайно важным обстоятельством. Дело в том, что электрическое поле, обусловленное сегнетоэлектрической поляризацией, внутри полости направлено так же, как и вектор сегнетоэлектрической поляризации, т. е. оно противоположно полю деполяризации внутри сегнетоэлектрических кластеров сополимера. В итоге мы имеем достаточно сложную ситуацию, когда вектор локального поля \mathbf{E}_{loc} в полости формируется из трех принципиально разных вкладов:

$$\mathbf{E}_{loc} = \alpha \mathbf{E}_{in,\Delta} + \beta \mathbf{P}_f + \mathbf{E}_g. \quad (3)$$

Здесь первый вклад связан с контактной разностью потенциалов и описывается соотношением (2) с учетом положительного фактора локального поля α , зависящего от геометрии полости и эффективных диэлектрических проницаемостей, присущих матрице P(VDF-TrFE) и гетеропереходам ZnPc/C₆₀. Второй вклад пропорционален вектору сегнетоэлектрической поляризации, где β — положительный коэффициент, зависящий от эффективной поляризуемости кластеров ZnPc/C₆₀ и геометрии полости, наконец, третий вклад — это поле, связанное с самим гетеропереходом, обусловленным донорными свойствами ZnPc и акцепторными свойствами C₆₀. Если все три вектора, $\mathbf{E}_{in,\Delta}$, \mathbf{P}_f и \mathbf{E}_g , действуют в одном направлении, то реализуется наиболее сильное встроенное локальное электрическое поле и экситоны, возбуждаемые светом в области гетеропереходов, имеют увеличенную вероятность диссоциации на электроны и дырки, которые, двигаясь в данном локальном поле, и создают наиболее интенсивный фотоэлектрический отклик. В данном случае, так как сегнетоэлектрическая матрица является диэлектриком, при недостаточной концентрации ZnPc и C₆₀ возникающий фототок является исключительно током смещения, который может наблюдаться только при использовании модулированного светового потока. Отметим, что из-за случайного ха-

рактера образования гетеропереходов направление поля \mathbf{E}_g различно в разных полостях сегнетоэлектрической матрицы, занимаемых гетеропереходами ZnPc/C₆₀. Поэтому лишь около половины от всех гетеропереходов дают вклад в результирующий фототок в направлении поля, обусловленного первыми двумя членами в выражении (3).

В наших экспериментах усиление fotocувствительности наблюдается после поляризации сегнетоэлектрической матрицы положительным электрическим напряжением (на электроде Al потенциал положительный по отношению к SnO₂). В этом случае вектор поляризации направлен от Al к SnO₂, а поле деполяризации в обратном направлении, см. рис. 7. Такое направление вектора поляризации, в отличие от ситуации, изображенной на рис. 6, должно приводить к уменьшению контактной разности потенциалов и, соответственно, к уменьшению вклада от первого члена в соотношении (3).

Таким образом, наблюдаемое усиление fotocувствительности после поляризации положительным электрическим напряжением следует связывать исключительно со вторым членом в выражении (3). При изменении знака поляризующего поля на отрицательный, знак второго члена изменяется, и можно было бы ожидать инверсии знака фотоэлектрического отклика, который, благодаря фазочувствительному детектированию, регистрируется нашей измерительной системой. Однако после поляризации сегнетоэлектрической матрицы отрицательными импульсами напряжения смена знака фотоотклика не наблюдается, а имеет место лишь сильное подавление фотоэлектрической чувствительности. Такое поведение в данном случае объясняется ростом контактной разности потенциалов в соответствии со случаем, показанным на рис. 6, и увеличением абсолютного значения первого члена в выражении (3). Но так как в этом случае второй член в этом выражении имеет знак, противоположный знаку первого члена, реализуется ситуация, когда первый и второй вклады взаимно компенсируются. В этом случае фототок, связанный с третьим членом в соотношении (3), возникнуть не может. Объемные кластеры ZnPc/C₆₀ случайно ориентированы в объеме пленки, поэтому результирующий фототок во внешней цепи, являющийся суммой элементарных разнонаправленных токов в полостях, занимаемых гетеропереходами, оказывается близким к нулю. Данная модель позволяет понять основные закономерности наблюдаемого бистабильного переключения fotocувствительности.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами продемонстрирован композиционный материал на основе фуллерена, фталоцианина и сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом, обладающий одновременно сегнетоэлектрическими и фотоэлектрическими свойствами. В зависимости от направления переключаемой сегнетоэлектрической поляризации тонкие пленки из данного материала, помещенные между электродами SnO₂ и Al, демонстрируют более чем в 10 раз различающиеся значения фотоэлектрического отклика. Значение ампер-ваттной чувствительности в одном из заполяризованных состояний достигает 10 мА/Вт, что, с учетом спектрального диапазона, охватывающего ближний УФ- и видимый диапазоны, привлекательно для практического использования в фотодетекторах. Бистабильное переключение фотоэлектрического отклика объясняется в рамках модели переключения встроенного локального поля, которое, в зависимости от направления вектора сегнетоэлектрической поляризации, либо усиливает, либо ослабляет вклад от встроенного электрического поля, связанного с разными работами выхода электрона из Al и SnO₂.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yi-Lu Chang and Zheng-Hong Lu, *J. Display Techn.* **9**, 459 (2013).
2. P. Peumans, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Nature* **425**, 158 (2003).
3. H.-W. Lin, S.-Y. Ku, H.-C. Su et al., *Adv. Mater.* **17**, 2489 (2005).
4. O. Hofmann, P. Miller, P. Sullivan et al., *Sens. Actuators B* **106**, 878 (2005).
5. Y. Yuan, T. J. Reece, P. Sharma et al., *Nature Mater.* **10**, 296 (2011).
6. Y. Yuan, P. Sharma, Zh. Xiao et al., *Energy & Environ. Sci.* **5**, 8558 (2012).
7. В. А. Бендерский, Е. И. Кац, *ЖЭТФ* **154**, 662 (2018) [*JETP* **127**, 566 (2018)].
8. V. A. Benderskii and E. I. Kats, *High Energy Chem.* **52**, 400 (2018).
9. K. J. Baeg, M. Binda, D. Natali et al., *Advanced Materials* **25**, 4267 (2013).
10. E. Manna, T. Xiao, J. Shinaret et al., *Electronics* **4**, 688 (2015).
11. G. Yu, K. Pakbaz, and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3422 (1994).
12. K. S. Nalwa, J. A. Carr, R. C. Mahadevapuram et al., *Energy & Environ. Sci.* **5**, 7042 (2012).
13. В. В. Лазарев, Л. М. Блинов, С. Г. Юдин, С. П. Палто, *Кристаллография* **60**, 314 (2015).
14. С. П. Палто, А. В. Алпатова, А. Р. Гейвандов и др., *Опт. и спектр.* **124**, 210 (2018).
15. L. M. Blinov, V. V. Lazarev, S. G. Yudin, and S. P. Palto, *Crystallogr. Rep.* **65**, 126 (2020).
16. А. Р. Гейвандов, С. П. Палто, С. Г. Юдин, Л. М. Блинов, *ЖЭТФ* **126**, 99 (2004) [*JETP* **99**, 83 (2004)].
17. A. M. Ganose and D. O. Scanlon, *Mat. Chem. C* **4**, 1467 (2016).