

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В СМЕСЕВОЙ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ КОМПОЗИЦИИ ФТАЛОЦИАНИНА ЦИНКА И ФУЛЛЕРЕНА $\text{ZnPc}:\text{C}_{70}$

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

*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук
119333, Москва, Россия,*

Поступила в редакцию 12 июня 2022 г.,
после переработки 12 июня 2022 г.
Принята к публикации 15 августа 2022 г.

Изучены спектральные особенности ампер-ваттной чувствительности фотоэлектрических структур, включающих прозрачный ИТО-электрод, фоточувствительный органический слой и алюминиевый электрод, сформированных на подложке из кварцевого стекла. В качестве активного фоточувствительного слоя использованы вакуумно-напыленные пленки как индивидуальных органических соединений фталоцианина цинка (материал ZnPc известен как обладающий донорными свойствами), фуллерена (C_{70} -акцептора), так и донорно-акцепторной композиции $\text{ZnPc}:\text{C}_{70}$. С помощью компьютерного моделирования для всех трех структур в широком спектральном диапазоне была определена структура полос поглощения. Это позволило рассчитать отраженную и поглощенную доли падающего на образцы излучения и объяснить особенности спектрального поведения ампер-ваттной чувствительности смесевой композиции $\text{ZnPc}:\text{C}_{70}$. Показано, что в смесевой композиции максимальная фоточувствительность реализуется в области перекрытия полос поглощения донорных и акцепторных молекул.

DOI: 10.31857/S0044451023020025
EDN: OPNGPY

1. ВВЕДЕНИЕ

Фоточувствительные наноструктуры органических материалов привлекают все большее внимание из-за возможности их конкурентного применения в приборах и устройствах современной наноэлектроники и фотоники. Преимущество органических пленок перед неорганическими — это их заметная дешевизна, вытекающая из относительно недорогой технологии их формирования (в том числе на гибких подложках, без высоких температур и высокого вакуума), возможность выбора из огромной номенклатуры органических веществ необходимых химических соединений, обладающих требуемыми физико-химическими и оптическими свойствами, и создание на их основе композиционных материалов простым смешиванием отдельных компонентов. Большое внимание в последние десятилетия уделяется фотовольтаическим органическим структурам [1–4],

используемым не только для преобразования световой (солнечной) энергии в электрическую [5–10], но и для детектирования электромагнитных сигналов в различных спектральных диапазонах [11–14], селективного детектирования различных химических веществ [15] и др.

В органических фотовольтаических гетероструктурах часто используются донорные (D) и акцепторные (A) материалы, которые более эффективно себя проявляют именно в смесевых композициях (по сравнению со слоевыми органическими гетероструктурами) [3, 16]. При этом, наряду с полимерными материалами, широко используются и композиции низкомолекулярных органических соединений: фталоцианинов (доноров CuPc , ZnPc) с фуллеренами (акцепторами C_{60} и C_{70}) [17–20]. В смесевой композиции из-за взаимодействия близко расположенных молекул донора и акцептора образуется множество микроскопических гетеропереходов, хаотично распределенных по объему пленки — так называемые объемные гетеропереходы (bulk heterojunctions) [21–24]. Поглощенный свет возбуж-

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

дает в активном донорно-акцепторном слое экситоны [25], которые затем могут диссоциировать на электроны и дырки и создавать ток во внешней цепи. Поглощение фотона донорно-акцепторной смесью является первичным актом в фотоэлектрическом процессе, влияющем на конечную спектральную фоточувствительность всего фотоэлектрического устройства. В связи с этим возникает вопрос, как соотносятся спектры поглощения и спектральная фотоэлектрическая (ампер-ваттная) чувствительность пленок из отдельных компонентов смеси с соответствующими спектральными особенностями поглощения света смесевой пленкой при учете всех элементов фотоэлектрических структур, включая систему электродов.

Для выяснения особенностей спектрального поведения фоточувствительности композиционного смесового материала $\text{ZnPc} : \text{C}_{70}$ в широком спектральном диапазоне (240–1050 нм) были измерены спектры фотоэлектрической чувствительности образцов, которые, естественно, наряду с пленкой на основе смесовой композиции $\text{ZnPc} : \text{C}_{70}$ или отдельных компонентов смеси (фталочинина цинка ZnPc и фуллерена C_{70}), включают и электроды. С помощью экспериментальных спектров пропускания пленок указанных веществ были построены и численно изучены модели этих слоев структур. Численные исследования выполнены с использованием метода конечных разностей во временном домене (FDTD — Finite Difference Time Domain) для решения уравнений Максвелла [26]. Это позволило определить оптические спектры доли поглощенного потока излучения, падающего на соответствующие слоевые структуры, и выявить основные особенности спектрального поведения фоточувствительности смесового композиционного материала $\text{ZnPc} : \text{C}_{70}$ в широком диапазоне длин волн.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В данной работе исследуется композиционный материал, составленный из смеси двух веществ: фталочинина цинка ZnPc — донора и фуллерена C_{70} — акцептора. Подбор веществ для смесовых композиций требует серьезного изучения свойств каждого компонента смеси в отдельности. В нашем случае выбор компонентов смесовой донорно-акцепторной композиции обусловлен следующими обстоятельствами. Известно, что фталочинины металлов образуют, как правило, молекулярные комплексы, характеризующиеся при оптическом воз-

буждении состояниями с переносом заряда, и многие из них проявляют полупроводниковые и фотополупроводниковые свойства [27]. В ряду фталочининовых металлокомплексов полезным набором фотофизических свойств (большое время жизни возбужденных состояний [28], высокая стабильность и ряд других особенностей [29]) для построения преобразователей обладает фталочинин цинка ZnPc . Спектр поглощения ZnPc (как и других фталочининовых комплексов) состоит из ряда очень интенсивных полос, наиболее важные из которых — это полоса Soret (340–360 нм) и Q -полоса (650–850 нм). В длинноволновой области (600–700 нм) Q -полоса характеризуется двумя расщепленными электронными переходами, соответствующими двум пикам поглощения. В кристаллическом поле имеет место расщепление этих электронных переходов с образованием экситонных зон [30] и наблюдается соответствующее значительное уширение Q -полосы — её правый край может заходить в ближнюю ИК-область. С другой стороны, в области 400–600 нм имеется провал в спектрах поглощения фталочининовых комплексов, в том числе и для ZnPc . Этот провал хорошо компенсируется широкой полосой поглощения фуллерена C_{70} , расположенной именно в этой области. Таким образом, даже для тонких (~ 100 нм) пленок смесовая донорно-акцепторная композиция $\text{ZnPc} : \text{C}_{70}$ обеспечивает интенсивное поглощение излучения в широком диапазоне длин волн от ближней УФ-области до ближней ИК-области спектра.

Пленки органических веществ ZnPc , C_{70} и их смесовой композиции $\text{ZnPc} : \text{C}_{70}$ наносились на кварцевые подложки ($20 \times 25 \text{ мм}^2$) с предварительно нанесенной полоской ИТО-электрода ($5 \times 25 \text{ мм}^2$) методом термического вакуумного испарения порошков исходных веществ ZnPc , C_{70} либо их смеси $\text{ZnPc} : \text{C}_{70}$ в камере вакуумной установки ВУП-4. Испарители для вакуумного напыления изготавливались из листового молибдена толщиной 0.13 мм. Порошки исходных веществ ZnPc (НИОПИК) (~ 1.7 мг), C_{70} (МГУ) (~ 2.1 мг) либо их смесь $\text{ZnPc} : \text{C}_{70}$ (~ 3.8 мг) помещались в молибденовые испарители. В процессе термического испарения в вакууме при заполнении ловушки жидким азотом давление в камере варьировалось от $(6-8) \cdot 10^{-6}$ до $1.2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Сверху, перпендикулярно полоске ИТО-электрода, методом вакуумного напыления наносилась полоска алюминиевого электрода шириной 4 мм при толщине пленки Al , равной 30 ± 5 нм. Площадь области перекрытия нижнего (ИТО) и верхнего (Al) электродов (площадь активного элемента) составляла $5 \times 4 \text{ мм}^2$. Та-

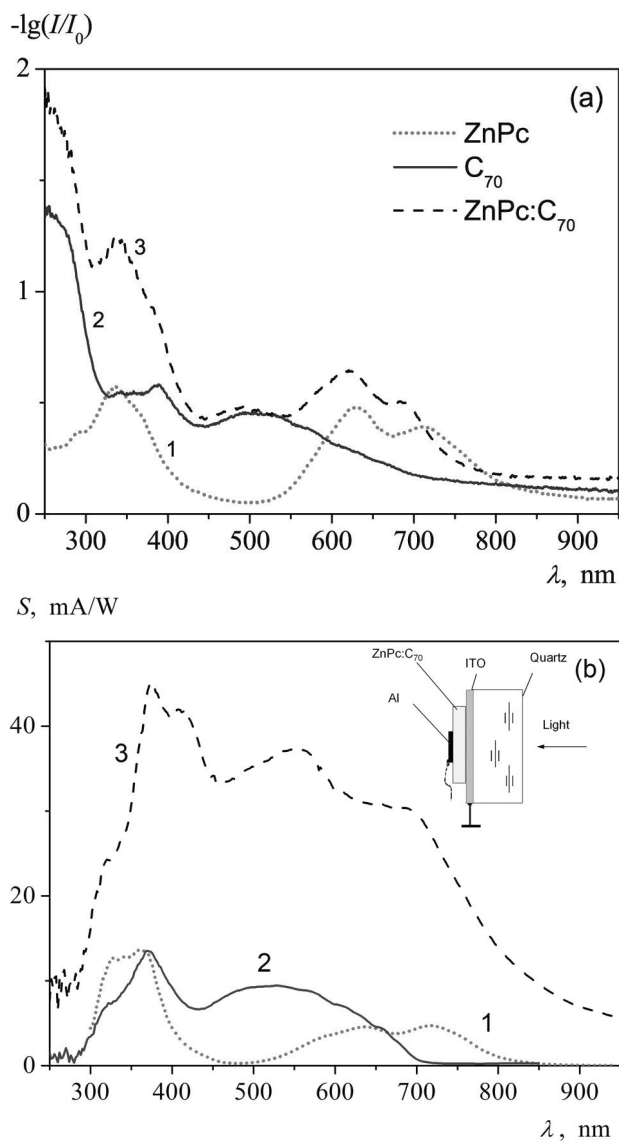


Рис. 1. Спектры пропускания образцов с пленками ZnPc, C_{70} и их композиции ZnPc : C_{70} (a) и ампер-ваттной чувствительности S (b) структур на основе пленок: ZnPc (кривая 1), C_{70} (кривая 2) и композиции ZnPc : C_{70} (кривая 3). На вставке показана слоевая структура образца ITO–ZnPc : C_{70} –Al на кварцевой подложке

ким образом, на трех подложках были сформированы три отдельные структуры типа «ITO–органическая пленка–Al» с фотоактивными пленками ZnPc, C_{70} и смеси ZnPc : C_{70} (на вставке рис. 1 показана схема образца с пленкой ZnPc : C_{70}). После напыления органической пленки её толщина измерялась с использованием интерферометра Линника (ЛОМО МИИ-4) в области образца, свободной от электрода.

Измерения спектров оптического пропускания гибридных структур (в области перекрытия нижнего ITO- и верхнего Al-электрода) проводились с использованием установки на базе поляризацион-

ного микроскопа Olympus CX31-PF5 и оптоволоконного спектрометра Avantes AvaSpec-2048-USB2-UA. Спектральный диапазон измерений спектров пропускания образцов составлял 240–1000 нм. Этот диапазон охватывает основные полосы поглощения ZnPc, C_{70} и смесевой композиции ZnPc : C_{70} . Впоследствии эти спектры использовались для создания компьютерных моделей слоевых структур, включающих электроды.

Для измерения фотоэлектрических свойств использовалась специально созданная установка на базе монохроматора ЛОМО МДР-23 и комплекса измерительно-управляющих виртуальных приборов PhysLab, созданных нами как для управления монохроматором, так и для цифровой регистрации сигналов фотоэлектрического отклика. Спектры фотоэлектрического отклика регистрировались на переменном токе с использованием фазочувствительного детектирования. Световой поток от галогенной лампы, установленной перед монохроматором, модулировался механическим прерывателем на частоте 300 Гц и после монохроматора фокусировался системой кварцевых линз в область активного элемента со стороны прозрачного ITO-электрода. Использование фазочувствительной регистрации сигнала на переменном токе имеет множество преимуществ. Наряду с точностью и широким динамическим диапазоном регистрации сигнала, фазочувствительный метод позволяет исключить использование в структуре образцов специальных согласующих слоев [12], устраняющих барьеры для протекания постоянного фототока. Протекание переменного фототока обеспечивается благодаря электрической емкости барьерных слоев. Эквивалентная электрическая схема фотоприемника на основе смесевой композиции ZnPc : C_{70} без согласующих слоев подробно обсуждается в работе [30].

На рис. 1 показаны экспериментальные спектры оптического пропускания образцов пленок ZnPc, C_{70} и композиции ZnPc : C_{70} , представленные на логарифмической шкале как $-\lg(I(\lambda)/I_0(\lambda))$, где $I_0(\lambda)$ — спектр интенсивности света до образца, а $I(\lambda)$ — спектр интенсивности света, прошедшего через образец (рис. 1a), и спектры ампер-ваттной чувствительности S (рис. 1b) активных элементов образцов на основе этих пленок. Отметим здесь, что фототокоэлектрическая чувствительность образца с пленкой из композиционного материала ZnPc : C_{70} значительно выше, чем соответствующая фоточувствительность образцов с ZnPc или с C_{70} (примерно в 6 раз, например, на длине волны $\lambda = 650$ нм, рис. 1b).

Поскольку измеренные спектры пропускания зависят и от отраженной доли света от множества границ: воздух – стекло, ИТО – стекло, ИТО – органическая пленка, органическая пленка – Al, а экспериментальные измерения спектров отражения крайне затруднительны, то для прояснения вопроса о доли энергии, поглощаемой образцами, были построены математические модели слоевых структур с учетом оптических характеристик электродных слоев и активного фоточувствительного слоя. Численным моделированием для каждой структуры были определены их спектральные характеристики (структура полос поглощения, отраженная, поглощенная и прошедшая доли падающего на образец излучения) в широком диапазоне длин волн.

3. МЕТОД ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для решения оптических задач использовалось созданное в лаборатории программное обеспечение (С. П. Палто), основанное на решении уравнений Максвелла методом конечных разностей во временном домене (FDTD — finite difference time domain) [26]. Применительно к нашему эксперименту метод FDTD частично изложен в работе [31].

В FDTD-методе во времени решается система уравнений Максвелла, а также система дифференциальных уравнений, описывающих свойства материалов, взаимодействующих с излучением. В частотном домене эти дополнительные к уравнениям Максвелла дифференциальные уравнения соответствуют материальным уравнениям, определяющим связь между индукцией электрического и магнитного полей и их напряженностями через частотно-зависимые компоненты тензоров диэлектрической и магнитной проницаемости материалов. В нашем моделировании материалы являются немагнитными (магнитная проницаемость $\mu = 1$) и изотропными, а соответствующие спектральные зависимости для компонент тензора диэлектрической проницаемости материалов описываются в рамках модели Друде–Лоренца (ДЛ). В модели ДЛ частотные зависимости комплексной проницаемости можно трансформировать в соответствующие дифференциальные уравнения во временном домене, используя свойства преобразования Фурье. В настоящее время модель ДЛ применительно к методу FDTD рассматривается как наиболее универсальная, позволяющая описывать как диэлектрики, так и проводники.

В нашем моделировании индивидуальные соединения ZnPc, C₇₀ и смесевой материал ZnPc:C₇₀ опи-

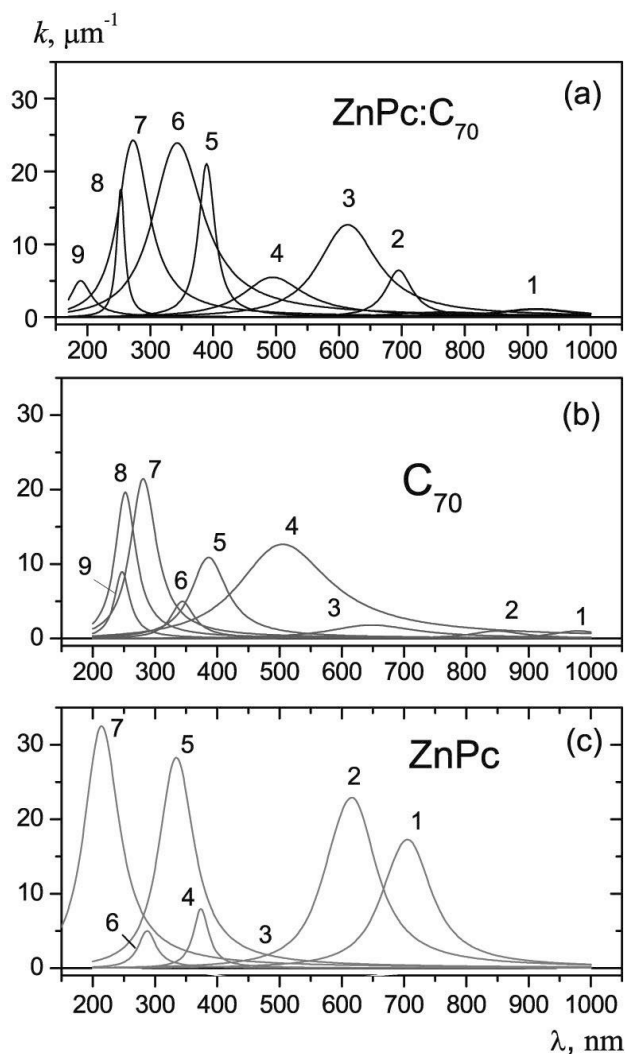


Рис. 2. Спектры резонансных полос поглощения лоренцевой формы: *a* — композиционного материала ZnPc:C₇₀, *b*, *c* — пленок индивидуальных соединений C₇₀, ZnPc соответственно. Для каждого материала полосы пронумерованы, а параметры полос приведены в таблице. Полоса №3 (*c*) с эффективным отрицательным поглощением, введенная для компенсации протяженных «крыльев» от лоренцианов, отмечена на графике лишь номером

сываются набором резонансных полос поглощения лоренцевой формы в спектральном диапазоне частот, соответствующем длинам волн 200–950 нм, где расположены основные полосы поглощения исследуемых материалов, (рис. 2). Как уже отмечалось выше, лоренцева форма удобна тем, что именно для нее могут быть записаны материальные уравнения во временном домене, что необходимо для решения уравнений Максвелла во времени. Однако лоренцева форма полос, являющаяся естественной для осцилляторов отдельных молекул, не всегда удобна для аппроксимации уширенных спектров в кристаллических и поликристаллических материалах.

Таблица. Параметры осцилляторов Лоренца пленок ZnPc, C₇₀, ZnPc:C₇₀, использованные при моделировании гибридных структур

Материал пленок	№	λ_m , нм	$\Delta\lambda_m$, нм	k , мкм ⁻¹
ZnPc	1	704	95.1	17
	2	615	95	23
	3	510	190	-2.7
	4	374	33.7	7.5
	5	334	65.5	28
	6	287	33	5
	7	214	64	33
C ₇₀	1	980	100	1
	2	850	100	1
	3	650	170	1.8
	4	505	167	13
	5	387	65	11
	6	344	45	4.8
	7	281	50	21
	8	250	40	20
	9	248	30	9
ZnPc:C ₇₀	1	915	150	1.1
	2	698	50	6.5
	3	613	110	13.2
	4	496	120	5.5
	5	390	30	21.4
	6	343	98	23.8
	7	273	60	24.4
	8	253	15	17.5
	9	189	30	5.2

В этих материалах контур поглощения определяется суммой вкладов от огромного количества молекулярных осцилляторов, каждый из которых имеет свой спектрально узкий резонанс, который из-за флуктуирующего локального кристаллического поля оказывается смещенным по частоте. Таким образом, в результате суперпозиции узких полос от множества осцилляторов получается уширенный контур поглощения, который часто трудно аппроксимировать единственным эффективным контуром лоренцевой формы. Кроме того, известно, что широкие лоренцианы характеризуются протяженными по частоте «крыльями», которые иногда приходится компенсировать дополнительными лоренцианами с отрицательным поглощением (например стро-

ка №3 в таблице для ZnPc). Тем не менее замена множества молекулярных осцилляторов одним или несколькими «эффективными» осцилляторами, на наш взгляд, допустима в силу линейности преобразования Фурье, а также в силу известного принципа Крамерса–Кронига, согласно которому спектр показателя преломления вне зависимости от способа аппроксимации этого поглощения в виде суперпозиции отдельных полос.

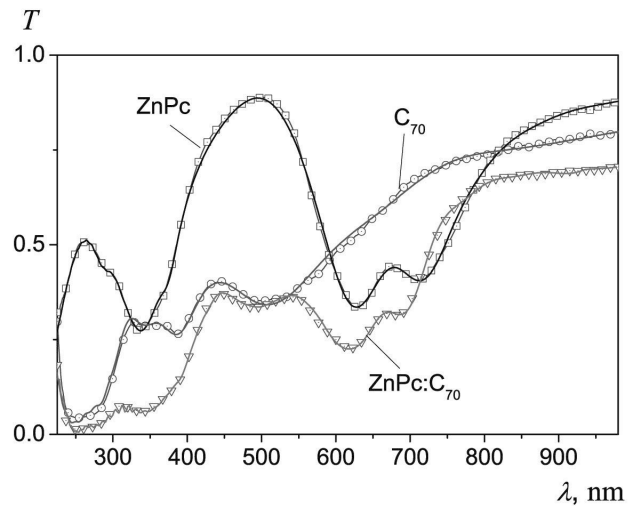


Рис. 3. Экспериментальные (линии с символами) и расчетные (сплошные линии) спектры коэффициентов пропускания (T) пленок ZnPc (50 нм), C₇₀ (70 нм) и ZnPc:C₇₀ (115 нм)

В данной работе параметры резонансных полос Лоренца в частотном диапазоне, представленные на шкале длин волн (λ_m — длина волны в максимуме поглощения осциллятора Лоренца, $\Delta\lambda_m$ — характерная спектральная ширина, k — коэффициент поглощения в максимуме в мкм⁻¹ (см. таблицу)), были подобраны так, чтобы рассчитанные методом FDTD спектры пропускания пленок ZnPc, C₇₀ и ZnPc:C₇₀ совпадали с измеренными спектрами пропускания этих пленок. На рис. 3 показаны рассчитанные методом FDTD спектры пропускания трех исследуемых пленок ZnPc, C₇₀ и ZnPc:C₇₀ и соответствующие экспериментальные спектры этих пленок, измеренные вне электродов исследуемых образцов.

Наряду с моделью ДЛ для органических материалов, нами были также созданы аналогичные модели для ИТО- и Al-электродов (рис. 4). В основу моделей этих материалов были положены экспериментальные зависимости их комплексной диэлектрической проницаемости из работ [32, 33].

В итоге для трех исследуемых образцов с пленками ZnPc, C₇₀ и ZnPc:C₇₀ нами были построены математические модели слоевых структур, включа-

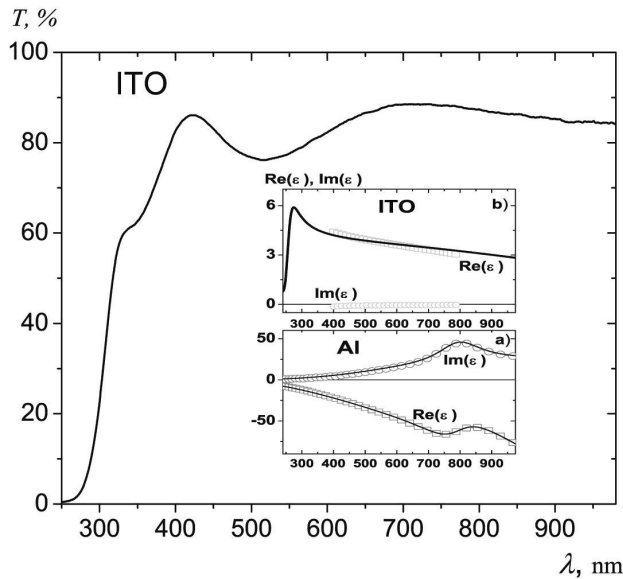


Рис. 4. Спектр пропускания ИТО-электрода толщиной (~ 100 нм) на кварцевой подложке. Вставки: спектральные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости алюминия Al (a) и ИТО-электрода (b), используемые в моделировании. Сплошные кривые — расчетные зависимости, квадраты и кружки — экспериментальные данные согласно [32, 33]

ющие электродные слои. Слойная структура образцов схематически показана на вставке рис. 1(b).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Численное моделирование позволило рассчитать, как спектры коэффициента пропускания (T), так и спектры коэффициента отражения (R) слоевых структур. Это, в свою очередь, позволило найти спектральные зависимости доли ($1-T-R$) падающего света, поглощенного в исследуемых структурах, и сопоставить спектры ампер-ваттной чувствительности S с найденным спектром поглощения света в этих структурах. На рис. 5a, b, c приводятся соответствующие спектры для трех исследуемых образцов с пленками ZnPc, C_{70} и ZnPc: C_{70} .

Из сравнения полученных модельных спектральных характеристик с экспериментальными зависимостями следует, что экспериментальные спектры фотоэлектрического отклика S (кривые 1 на рис. 5) лишь приблизительно коррелируют со спектрами доли поглощенного света ($1-T-R$) (кривые 2 на тех же рис.) для всех трех исследуемых материалов: ZnPc, C_{70} , ZnPc: C_{70} . Например, на рис. 5a можно видеть, что максимум фоточувствительности (кривая 1) на длине волны 555 нм соответствует ми-

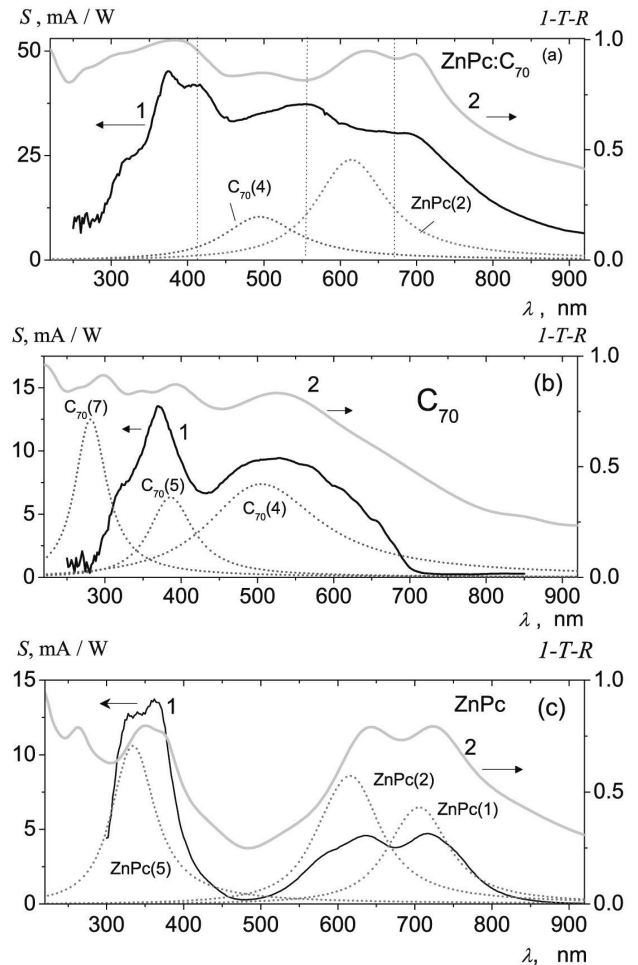


Рис. 5. Экспериментальные спектры ампер-ваттной чувствительности S (кривые 1) структур: ИТО–ZnPc: C_{70} –Al (a), ИТО– C_{70} –Al (b), ИТО–ZnPc–Al (c) и спектры доли поглощенного света ($1-T-R$) в соответствующих структурах (кривые 2)

нимуму поглощенной энергии в структуре (кривая 2). С другой стороны, этот максимум фоточувствительности соответствует существенному перекрытию четвертой полосы поглощения фуллерена C_{70} (4) и второй полосы фталоцианина цинка ZnPc(2). Эти две полосы специально выделены из всей структуры полос, показанной на рис. 2, и приведены на рис. 5a для демонстрации роли именно перекрытия полос. При этом очень важно, что фоточувствительность смеси композиции в этой области спектра примерно в 5 раз выше, чем фоточувствительность пленки из C_{70} , и в 15 раз выше, чем фоточувствительность пленки из ZnPc. Последнее указывает на то, что фоточувствительность смеси композиции обусловлена взаимодействием между молекулами C_{70} и ZnPc, которое, в свою очередь, определяется степенью перекрытия полос поглоще-

ния от донора ZnPc и акцептора C₇₀. При детальном анализе отмеченная особенность проявляется и в других областях спектра. Отметим также, что природа уширения полос поглощения фуллерена и фталоцианина цинка связана с их расщеплением в кристаллическом поле и образованием экситонных уровней [30]. Таким образом, именно экситонным взаимодействием двух акцепторно-донорных подсистем можно объяснить столь значительное увеличение фоточувствительности в смесевой композиции.

Если рассмотреть фотоэлектрический отклик пленок отдельных компонент C₇₀ (рис. 5b) и ZnPc (рис. 5c), то здесь можно наблюдать достаточно хорошую корреляцию фоточувствительности (кривые 1) с поглощенной энергией (кривые 2), но опять же с некоторым спектральным сдвигом по отношению к максимумам поглощения. Это также указывает на важную роль в фотоэффекте экситонных состояний, возникающих в результате расщепления основных электронных переходов. Например, максимум фоточувствительности фуллерена C₇₀ в видимой области спектра находится на длине волны 530 нм и сдвинут в длинноволновую область спектра по отношению к максимуму четвертой полосы поглощения C₇₀(4) на 505 нм (см. табл.). Кроме того, вплоть до 650 нм наблюдается более медленное уменьшение фоточувствительности с увеличением длины волны по сравнению с падением поглощения в данной полосе. Резкое падение фоточувствительности наблюдается на длинах волн свыше 700 нм, что, по-видимому, связано с верхним краем запрещенной зоны в поликристаллической пленке фуллерена. Отметим также, что отсутствие фотоэлектрического эффекта на длинах волн выше 700 нм, несмотря на существенное поглощение в алюминиевом электроде, говорит об отсутствии вкладов в фотоэлектрический эффект, связанных с фотоэлектронной эмиссией или пироэлектрическим эффектом. В УФ-спектральном диапазоне имеет место сильное поглощение в ИТО-электроде (рис. 4), который является первым и наиболее близким к источнику света поглощающим элементом оптической системы. Поглощение в ИТО приводит к тому, что экситонные состояния в УФ-области не могут возбуждаться, даже если они существуют, и наблюдается резкое падение фоточувствительности.

Сказанное выше в отношении фотоэлектрического эффекта в пленках C₇₀ в целом справедливо и в отношении пленок ZnPc (рис. 5c). Максимумы фотоэлектрического эффекта оказываются сдвинутыми по отношению к максимумам поглощения, что говорит об экситонной природе уширения полос погло-

щения. Например, в области второй полосы поглощения фталоцианина ZnPc(2) (максимум на 615 нм) наблюдаются два максимума фотоэлектрического эффекта примерно на длинах волн 580 и 640 нм. Наиболее длинноволновый максимум фоточувствительности на длине волны 720 нм также сдвинут по отношению к максимальному поглощению в пленке на 704 нм. Таким образом мы видим, что максимальный фотоэлектрический эффект как в случае пленок фуллерена, так и фталоцианина цинка возникает не на длинах волн максимального поглощения, а с некоторым спектральным сдвигом. Последнее, в свою очередь, можно связать со спектральным положением уровней экситонных состояний, которые оказываются сдвинутыми по отношению к спектральному положению максимумов поглощения.

В смесевой композиции фотоэлектрический эффект не является простой аддитивной функцией фоточувствительности индивидуальных соединений фталоцианина цинка и фуллерена. В пленках из смесевой композиции наблюдается резкое увеличение фотоэлектрического эффекта по сравнению с пленками индивидуальных соединений. При этом наблюдаемое усиление фотоэлектрического эффекта можно связать со степенью перекрытия полос поглощения донорных и акцепторных подсистем и, в особенности, с перекрытием резонансов экситонных состояний, которые сдвинуты по отношению к максимумам поглощения в индивидуальных соединениях (ZnPc и C₇₀).

На наш взгляд, перекрытие экситонных полос донорной ZnPc и акцепторной C₇₀ подсистем приводит к резонансному взаимодействию, которое проявляется не только в усилении фотоэлектрического эффекта, но в неаддитивных изменениях в самом спектре поглощения смесевой пленки в сравнении с пленками из индивидуальных соединений. Например, ZnPc : C₇₀ характеризуется интенсивной и широкой полосой поглощения №6 с максимумом на 343 нм (рис. 2a). В то же время C₇₀ имеет сравнительно слабую и узкую полосу поглощения №6 на близкой длине волны (344 нм), при этом в ZnPc максимум интенсивной полосы №5 расположен на 335 нм, т. е. сдвинут в коротковолновую область, а сама полоса более узкая (рис. 2b, c). Возникшую широкую и интенсивную полосу №6 с максимумом на 343 нм в смесевой композиции ZnPc : C₇₀ можно трактовать в терминах резонансного взаимодействия экситонных состояний двух подсистем: донорной ZnPc и акцепторной C₇₀. Аналогично можно трактовать уширение и коротковолновый сдвиг полосы №3 смесевой композиции ZnPc : C₇₀ в

сравнении с полосой №2 в пленке ZnPc.

Таким образом, имеются выраженные особенности в спектральном поведении оптических и фотоэлектрических характеристик композиционного материала ZnPc : C₇₀, отличные от соответствующих спектральных характеристик для индивидуальных соединений, входящих в эту смесевую композицию.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучены спектральные особенности фотоэлектрической (ампер-ваттной) чувствительности образцов пленок на основе смесевой донорно-акцепторной композиции ZnPc : C₇₀ фталоцианина цинка ZnPc и фуллерена C₇₀. Параллельно изучены и спектры фотоэлектрической чувствительности пленок из отдельных компонентов ZnPc и C₇₀. Установлено, что ампер-ваттная чувствительность пленки смесевой композиции значительно превышает соответствующую чувствительность образцов пленок из отдельных компонентов.

С помощью методов численного моделирования построены математические модели слоевых структур с пленками ZnPc, C₇₀ и ZnPc : C₇₀, заключенными между ИТО- и Al-электродами. В рамках модели Друде–Лоренца определены структуры полос поглощения в пленках ZnPc, C₇₀ и ZnPc : C₇₀, а также с учетом отражения света определены спектры поглощенной доли падающего на образцы излучения в широком спектральном диапазоне. Показано, что в случае ZnPc : C₇₀ максимумы фотоэлектрического эффекта сильно сдвинуты по отношению к максимумам резонансного поглощения и коррелируют с перекрытием резонансных полос поглощения для подсистем донора ZnPc и акцептора C₇₀. Именно резонансным взаимодействием, определяемым перекрытием полос экситонных состояний, объясняется резкое увеличение фотоэлектрического эффекта в пленках из смесевой композиции ZnPc : C₇₀.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Peumans, S. Uchida, and S.R. Forrest, *Nature* **425**, 158 (2003).
2. H.-W. Lin, S.-Y. Ku, H.-C. Su et al., *Adv. Mater.* **17**, 2489 (2005).
3. A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **26**, 10 (2014).
4. В. А. Миличко, А. С. Шалин, И. С. Мухин и др., *УФН* **186**, 801 (2016).
5. Y. Yuan, T. J. Reece, P. Sharma et al., *Nature Mater.* **11**, 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).
8. V. A. Benderskii and E. I. Kats, *High Energy Chem.* **52**, 400 (2018).
9. B. Kippelen and J.-L. Bredas, *Energy Environ. Sci.* **2**, 251 (2009).
10. K. Cnops, B. P. Rand, D. Cheyns et al., *Nat. Commun.* **5**, 3406 (2014).
11. K. J. Baeg, M. Binda, D. Natali et al., *Adv. Mater.* **25**, 4267 (2013).
12. E. Manna, T. Xiao, J. Shinaret et al., *Electronics* **4**, 688 (2015).
13. G. Yu, K. Pakbaz, and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3422 (1994).
14. K. S. Nalwa, J. A. Carr, R. C. Mahadevapuram et al., *Energy & Environ. Sci.* **5**, 7042 (2012).
15. O. Hofmann, P. Miller, P. Sullivan et al., *Sens. Actuators B.* **106**, 878 (2005).
16. B. Kraabel, C. H. Lee, D. McBranch et al., *Chem. Phys. Lett.* **213**, 389 (1993).
17. K. Suemori, T. Miyata, T. Yokoyama et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 063509 (2005).
18. F. Roth, C. Lupulescu, T. Arion et al., *J. Appl. Phys.* **115**, 033705 (2014).
19. Л. М. Блинов, В. В. Лазарев, С. Г. Юдин, *Кристаллография* **58**, 908 (2013).
20. C.-F. Lin, M. Zhang, S.-W. Liu et al., *Int. J. Mol. Sci.* **12**, 476 (2011).
21. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen et al., *Science* **270**, 1789 (1995).
22. S. R. Cowan, N. Banerji, W. L. Leong et al., *Adv. Funct. Mater.* **22**, 1116 (2012).
23. D. Beljonne, J. Cornil, L. Mussioli et al., *Chem. Mater.* **23**, 591 (2011).
24. R.-J. Baeg, M. Binda, D. Natali et al., *Adv. Mater.* **25**, 4267 (2013).
25. Э. А. Силиньш, М. В. Курик, В. Чапек, *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Явления локализации и поляризации*. Зинатне, Рига (1988).

- 26.** <http://emlab.utep.edu/ee5390fdtd.htm>
- 27.** Хим. энцикл. в 5 т.; т. 5 Бол. Росс. Энцикл., Москва (1998), с. 195.
- 28.** A. B. P. Lever, S. R. Pickens, P. C. Minor et al., J. Am. Chem. Soc. **103**, 6800 (1981).
- 29.** К. В. Зуев, Дисс. канд. техн. наук, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва (2019).
- 30.** С. П. Палто, А. В. Алпатова, А. Р. Гейвандов и др., Оптика и спектроскопия **124**, 210 (2018).
- 31.** В. В. Лазарев, Л. М. Блинов, С. Г. Юдин и др., ЖЭТФ **157**, 156 (2020).
- 32.** H. Fujiwara and M. Kondo, Phys. Rev. B. **71**, 075109 (2005).
- 33.** A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar et al., Appl. Opt. **37**, 5271 (1998).