

Органические фоточувствительные структуры с объемным гетеропереходом для видимого и ближнего инфракрасного диапазонов

М.Д. Павлова, И.А. Ламкин, Н.А. Хоршев, С.А. Тарасов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

Аннотация: Работа посвящена созданию и исследованию органических фоточувствительных структур (ОФС) на основе объемных и распределенных гетеропереходов для детектирования излучения в широком спектральном диапазоне – от видимого до ближнего инфракрасного. Показано, что введение CuPc в смесь PCDTBT:PC61BM позволяет многократно повысить фотоотклик и снизить темновые токи за счет оптимизации транспорта дырок и подавления рекомбинации. Установлено, что гибридная архитектура с распределенным гетеропереходом P3HT:ITIC-F/P3HT:PC71BM значительно эффективнее для расширения спектральной чувствительности и увеличения фототока, чем смешение всех компонентов в одном объемном слое. Для узкозонного полимера PBDTT-DPP комбинация акцепторов PC71BM и ITIC-F позволяет устранить локальные провалы фоточувствительности в спектре и обеспечить ступенчатый транспорт электронов. Полученные результаты демонстрируют перспективность разработанных ОФС для использования в гибких фотодетекторах, системах машинного зрения и фотонных интегральных схемах.

Ключевые слова: органическая фоточувствительная структура, органический полупроводник, спектр фоточувствительности, центрифугирование, P3HT, PCBM, ITIC-F

1. Введение

Современное развитие оптоэлектроники требует создания фотодетектирующих устройств, способных эффективно работать в широком спектральном диапазоне, включая видимую и ближнюю инфракрасную (ИК) области спектра. Такие устройства востребованы в системах машинного зрения, спектроскопии, оптической связи, медицинской диагностике и экологическом мониторинге. Традиционные неорганические фотодетекторы, несмотря на высокие рабочие характеристики, сложны и дороги в производстве, требуют дорогостоящего вакуумного оборудования и высокотемпературных технологических процессов. Альтернативой являются органические фоточувствительные структуры (ОФС), которые можно изготавливать методами центрифугирования, струйной печати или распыления на гибких подложках при комнатной температуре. Методы органической химии позволяют гибко настраивать энергетические уровни и ширину запрещенной зоны органических полупроводников за счет модификации молекулярной структуры [1 – 2]. Кроме того, пленочные фотоприемники перспективны для использования в фотонных интегральных схемах (ФИС). Применение органических фоточувствительных структур позволяет снизить себестоимость производства и упростить технологические процессы создания ФИС, поскольку методы формирования оптических волноводов могут быть совместимы с технологиями осаждения тонкопленочных фотодетекторов [3]. Однако для практического применения ОФС необходимо решить ключевые задачи, такие как расширение спектральной чувствительности в ближнюю ИК область, повышение фоточувствительности и снижение темновых токов.

В работе представлены результаты разработки технологии формирования ОФС с объемным гетеропереходом на основе многокомпонентных смесей.

2. Подготовка образцов и экспериментальные результаты

Экспериментальные образцы формировались на стеклянных подложках с прозрачным проводящим слоем оксида олова, легированного фтором (FTO), выступающим в роли анода. Верхний катод изготавливался из эвтектического сплава индия, галлия и олова (InGaSn). Формирование активных слоев проводилось методом центрифугирования из растворов в хлорбензоле (или толуоле) с последующим термическим отжигом. Для оценки качества пленок измерялись карты распределения интенсивности фотолюминесценции и оптического поглощения по площади образца. Для характеристики образцов были исследованы спектры fotocувствительности и вольт-амперные характеристики.

Для каждого типа активного слоя было проведено исследование влияния скорости вращения подложки при центрифугировании на равномерность формируемых пленок. Анализ карт распределения интенсивности фотолюминесценции и поглощения показал, что существуют оптимальные диапазоны скоростей, при которых достигается минимальный разброс оптических свойств по площади образца.

Была создана и исследована структура на основе смеси PCDTBT:PC61BM. Установлено, что соотношение донора и акцептора существенно влияет на фотоотклик структуры. При определенном избытке акцептора формируется развитая сетка гетерограниц в активной области структуры, обеспечивающая эффективную диссоциацию экситонов. Спектральный отклик такой структуры был ограничен видимым диапазоном. С целью расширения чувствительности в длинноволновую область в состав активного слоя был введен CuPc – низкомолекулярный донор с поглощением в красной и ближней инфракрасной области спектра. Энергетические уровни CuPc расположены таким образом, что он облегчает транспорт дырок от PCDTBT к аноду, одновременно создавая барьер для электронов. В результате образцы на основе трехкомпонентной смеси PCDTBT:CuPc:PC61BM продемонстрировали расширенный спектральный диапазон – от коротковолновой видимой до ближней инфракрасной области спектра. Максимум fotocувствительности сместился в длинноволновую сторону, а абсолютное значение фотоответа в максимуме возросло более чем в несколько раз по сравнению с образцами на основе бинарной смеси. Кроме того, плотность темнового тока снизилась на порядок, что свидетельствует о подавлении инжекционных токов [4].

Исследование структуры на основе донора P3HT в сочетании с фуллереновым PC71BM и нефуллереновым ITIC-F акцепторами показало, что структура на основе P3HT:PC71BM обладает высокой fotocувствительностью в видимой области спектра. Образцы на основе P3HT:ITIC-F, благодаря более узкой запрещенной зоне ITIC-F, продемонстрировали расширение спектрального отклика в ближний ИК-диапазон, однако абсолютные значения фототока оказались ниже, а темновой ток – выше. Таким образом, каждый из акцепторов имел свои преимущества и недостатки. Для объединения достоинств была создана структура на основе трехкомпонентной смеси P3HT:PC71BM:ITIC-F. Такая структура продемонстрировала широкий спектр поглощения, однако fotocувствительность оставалась невысокой. Анализ энергетической диаграммы показал, что в хаотично перемешанной смеси возникают как эффективные, так и неэффективные пути переноса зарядов. В частности, наличие двух акцепторов приводило к образованию потенциальных барьеров для дырок или электронов в зависимости от локальной морфологии, что увеличивало рекомбинацию.

Для преодоления этого недостатка была предложена гибридная структура с распределенным гетеропереходом: два активных слоя наносились последовательно – сначала слой P3HT:ITIC-F (из раствора в хлорбензоле), затем слой P3HT:PC71BM (из раствора в толуоле). Использование разных растворителей предотвращало растворение нижнего слоя. В такой архитектуре каналы переноса электронов и дырок

оказались пространственно разделенными. Нижний слой с ITIC-F обеспечивал эффективное поглощение и генерацию в ближнем ИК-диапазоне, верхний слой с PC71BM – в видимой области. При этом дырки, генерированные в нижнем слое, беспрепятственно двигались к аноду, а электроны – к катоду через свой слой. В результате фоточувствительность структуры с распределенным гетеропереходом возросла в несколько раз по сравнению с однослойными аналогами, а спектральный диапазон охватил как видимую, так и ближнюю ИК область [5].

Для дальнейшего смещения рабочего спектрального диапазона разрабатываемых ОФС в ближний ИК-диапазон был использован донорный полимер PBDTT-DPP с шириной запрещенной зоны существенно меньше, чем у P3HT и PCDTBT. Образцы на основе PBDTT-DPP:PC71BM показали фотоотклик в красной и ближней ИК-области спектра, однако абсолютные значения фоточувствительности были относительно низкими из-за малой разности уровней LUMO донора и акцептора. Замена PC71BM на ITIC-F, который обладает более глубоким уровнем LUMO, привела к значительному увеличению фоточувствительности и расширению рабочего диапазона в ближнюю ИК область. Однако на спектральной зависимости появился локальный провал. Для устранения этого провала в активный слой дополнительно ввели PC71BM, создав трехкомпонентную смесь PBDTT-DPP:PC71BM:ITIC-F, в которой PC71BM выполняет роль промежуточного акцептора, обеспечивая ступенчатый перенос электронов от PBDTT-DPP к ITIC-F через PC71BM. Одновременно глубокий уровень HOMO PC71BM создает барьер для дырок, снижая рекомбинацию. В результате провал фоточувствительности был полностью скомпенсирован, а фоточувствительность в ближнем ИК-диапазоне увеличилась. Плотность тока короткого замыкания и напряжение холостого хода также улучшились. Таким образом, комбинация фуллеренового и нефуллеренового акцепторов в одной системе позволила оптимизировать транспортные свойства и повысить эффективность фотопреобразования [6].

3. Заключение

Разработана технология создания органических фоточувствительных структур с объемным гетеропереходом. Показано, что введение дополнительного низкомолекулярного донора CuPc в смесь PCDTBT:PC61BM позволяет расширить рабочий спектральный диапазон в ближнюю ИК область, многократно увеличить фоточувствительность и снизить темновые токи. Установлено, что использование распределенного гетероперехода на основе двух последовательно осажденных слоев P3HT:ITIC-F и P3HT:PC71BM более эффективно для расширения спектра и увеличения чувствительности, чем смешение всех компонентов в одном объемном гетеропереходе. Продемонстрировано, что комбинация фуллеренового и нефуллеренового акцепторов в структуре на основе узкозонного полимера PBDTT-DPP позволяет устранить локальные провалы фоточувствительности и улучшить транспорт электронов за счет ступенчатого механизма переноса носителей заряда. Разработанные структуры могут найти применение в оптоэлектронных устройствах нового поколения, включая гибкие фотодетекторы, системы машинного зрения и элементы фотонных интегральных схем.

Исследование выполнено в рамках **проекта № FSEE-2025-0013**.

Список литературы

1. Shan T. et al. Organic photodiodes: device engineering and applications // *Frontiers of Optoelectronics*. – 2022. – Т. 15. – С. 49.
2. Ren H. et al. Recent progress in organic photodetectors and their applications // *Advanced Science*. – 2021. – Т. 8. – №. 1. – С. 2002418.

3. Радзиевская Т. А. и др. Технологические способы снижения факторов роста поверхностных дефектов полимерных планарных оптических волноводов // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2021. – Т. 64. – №. 6. – С. 469-476.
4. Хоршев Н. А. и др. Исследование влияния внедрения фталоцианина меди в качестве второго донора на характеристики фоточувствительных структур с объемным гетеропереходом на основе PCDTBT и PC61BM // Оптика и спектроскопия. – 2023. – Т. 131. – №. 12. – С. 1714-1719.
5. Pavlova M. et al. Multiple increases in the photosensitivity of an organic structure with double-distributed heterojunction // Optics Materials Express. – 2025. – Т. 15. – С. 229-239.
6. Павлова М. Д. и др. Исследование влияния состава активного слоя органических фоточувствительных структур с объемным гетеропереходом на основе фуллеренового и нефуллеренового акцепторов на спектральные характеристики // Оптика и спектроскопия. – 2026. – Т. 134. – №. 2. – С. 185-193.