

М.П. ГОРІШНИЙ, А.Б. ВЕРБИЦЬКИЙ

Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03028; e-mail: gorishny@iop.kiev.ua)

УДК 535.343.2+215.6,
537.533.2; 547.622.1

СТРУКТУРА, ОПТИЧНІ І ФОТОВОЛЬТАІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ТЕТРАЦЕНУ

Досліджено структуру, спектри поглинання і фотовольтаїчний відгук тонких плівок тетрацену (Тс) товщинами 120 і 200 нм, напорошених у вакуумі 6,5 мПа на різні підкладки при кімнатній температурі. Фотовольтаїчний відгук виміряно конденсаторним методом. Встановлено, що на скляних і кварцових підкладах утворюються острівцеві, а на мідних – суцільні полікристалічні плівки, що зумовлено різними величинами енергії взаємодії молекул Тс між собою та із молекулами підкладок, шарів ІТО та атомів карбону на поверхні цих підкладок. В квазіаморфних плівках збуджені світлом молекули Тс при 4,2 К деформуються сильніше порівняно із такими у полікристалічних плівках і вільними молекулами при 300 К.

У спектральному діапазоні 1,637–3,258 еВ знак фронтальної конденсаторної фото-ерс на освітленій вільній поверхні плівок Тс від'ємний, що свідчить про їх діркову фотопровідність. Тильна фото-ерс плівок Тс товщиною 120 нм (освітлення через ІТО-електрод, який безпосередньо контактує із плівкою Тс) змінює свій знак у спектральних областях 2,193–2,494 і 2,927–3,153 еВ при зменшенні концентрації кисню у вимірвальній комірі, що свідчить про зміну величини вигинів енергетичних зон Тс біля тильної і вільної поверхонь цих плівок.

Ключові слова: тонкі плівки тетрацену, гетероструктури АІТсАу, спектр поглинання, фотовольтаїчний відгук.

1. Вступ

Поліциклічний ароматичний вуглеводень тетрацен (Тс) належить до ряду аценів. Його молекула ($C_{18}H_{12}$) складається із чотирьох прямолінійно спряжених бензольних кілець. Тс є органічним високоомним напівпровідником *p*-типу із широкою забороненою зоною $E_g \geq 3,0$ еВ [1]. В гетероструктурах (ГС) АІТсАу темновий прямий струм обмежений просторовим зарядом і зумовлений інжекцією дірок із позитивно зарядженого Ау-електрода [2]. Величини фотоструму короткого замикання J_{sc} і напруги холостого ходу V_{oc} в таких ГС залежать від матеріалу освітленого електрода і напряму освітлення [2, 3]. В кінетиці фотовідгуку монокристалів Тс спостережено швидку і повільну складові протилежних знаків. При цьому спектр швидкої складової корелює із спектром поглинання, а повільна складова сильніше проявляється в області слабого поглинання кристала [4].

Тс використано як активне середовище в органічних польових транзисторах (OFETs) [5–10] і світлодіодах (OLEDs) [11–15].

Характеристики сонячних елементів (SCs) на основі багатошарових ГС із активним переходом Тс/ C_{60} (фулерен) в літературі відрізняються за величиною, що зумовлено різною структурою цих SCs і неоднаковими умовами освітлення. Найкращі результати (коефіцієнт корисної дії $\eta = 2,3\%$; $V_{oc} = 0,58$ В) одержано для стандартного освітлення (AM1,5; 100 мВт/см²). При цьому встановлено, що тонкі плівки Тс складаються із субмікронних зерен із шорсткою поверхнею, що збільшує ефективну площу поверхні контакту Тс/ C_{60} для дифузії екситонів і зменшує швидкість рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду [16]. Термічний відпал таких ГС збільшує величини η , V_{oc} і фактора заповнення FF, що зумовлено зростанням розмірів кристалітів плівок Тс і збільшенням рухливості дірок [17]. Якщо напорошити у вакуумі тонкі плівки C_{60} на монокристали Тс, то ефективність таких ГС суттєво менша ($\eta = 0,34\%$) при $V_{oc} = 0,57$ В [18].

© М.П. ГОРІШНИЙ, А.Б. ВЕРБИЦЬКИЙ, 2016

Багатошарові ГС із активним переходом $\text{Tc}/\text{ZnF}_{16}\text{Pc}$ (фторфталоціанін цинку) ефективно поглинають сонячне світло в широкому спектральному діапазоні 350–900 нм. Під час їх освітлення ксеноновою лампою (АМО; 20 мВт/см²) одержано $J_{\text{sc}} = 18$ мкА/см²; $V_{\text{oc}} = 0,57$ В, $\text{FF} = 0,25$ і $\eta = 0,01\%$. Малі значення цих характеристик зумовлені великим послідовним опором комірок внаслідок неоптимальних товщин плівок Tc і ZnF_{16}Pc . Крім того, кисень повітря зменшує електропровідність ZnF_{16}Pc [19].

Наведені вище літературні дані свідчать про інтенсивні дослідження фотоелектричних властивостей плівок і монокристалів Tc з метою їх використання як активного середовища в OFETs, OLEDs і SCs та покращення характеристик цих пристроїв. Аналіз цих літературних даних показав, що природа фотовідгуку Tc в конденсованому стані вивчена недостатньо. В нашій роботі досліджено структуру, спектри поглинання і фотовольтаїчні властивості плівок Tc субмікронних товщин. Крім того, оцінено величину енергії міжмолекулярної взаємодії у плівках і кристалах Tc .

2. Методика експерименту

Тонкі плівки Tc одержано у вакуумі 6,5 мПа термічним напорошенням на кварцові, скляні і мідні підкладки. Товщини цих плівок виміряно інтерференційним товщиноміром МП-4. Спектри поглинання записано спектрофотометром Perkin Elmer Lambda 25 uv/vis при спектральній ширині 1 нм і кімнатній температурі. Спектральні залежності фото-ерс V виміряно методом конденсатора. Цей метод описано в [20]. Структуру плівок Tc досліджено оптичним мікроскопом Carl Zeiss Perna Interphako і електронним скануючим мікроскопом JSM-35 японської фірми JEOL.

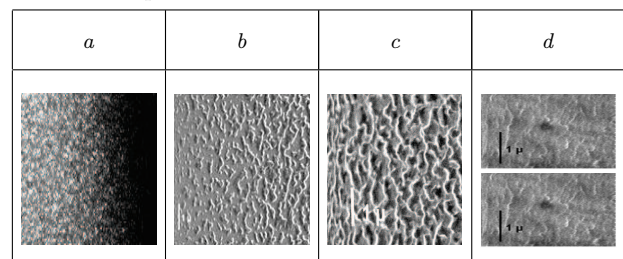
3. Експериментальні дані

В оптичному мікроскопі спостережено зернисту структуру плівок Tc (табл. 1, стовпчик a). Яскравість зерен (кристалітів) змінюється при обертанні поляризатора навколо вертикальної осі мікроскопа, що свідчить про різну орієнтацію їх оптичних осей відносно площини підкладки. При скануванні в електронному мікроскопі встановлено, що поверхнева густина тонких кристалітів зростає від краю до центра плівок Tc і їх довжина не більша за 1 мкм (стовпчик b). Структура цен-

тральних ділянок плівок Tc “острівцева”, тобто в процесі кристалізації утворюється просторова сітка із сполучених між собою кристалітів (стовпчик c). При тому темні ділянки (комірки сітки) відповідають поверхні підкладки із тонким шаром вуглецю, де відсутня кристалізація. Встановлено, що структура плівок Tc на скляних підкладках із провідним шаром ІТО подібна до такої на підкладках із шаром вуглецю (стовпчики b і c). Плівки Tc на мідних підкладках є суцільними (стовпчик d , верхній рисунок). Світлі лінії тут окреслюють контури ділянок із різними товщинами та формою. Ці ділянки неперервно переходять одна в одну і поздовжні розміри переважної їх більшості близькі до 1 мкм. При цьому на поверхні початкового шару Tc деяких ділянок формуються субмікронні кристаліти (стовпчик d , нижній рисунок). Темні лінії на нижньому рисунку відображають дефекти мідної підкладки.

Аналіз спектрів поглинання плівок Tc різних товщин d (рис. 1) показав, що в інтервалі 1,6–3,5 еВ спектральний розподіл коефіцієнта поглинання α при $\alpha \leq 3 \cdot 10^4$ см⁻¹ не залежить від величини d в діапазоні 120–200 нм, тобто виконується закон Бугера–Ламперта–Бера. Цей закон порушується при $\alpha > 3 \cdot 10^4$ см⁻¹ (перші три довгохвильові максимуми). Такі зміни α , імовірно, зумовлені більшим розсіюванням світла плівками Tc при зростанні їх товщини. При цьому, інтенсивність пропущеного плівкою світла зменшується і величина α зростає. Цей ефект сильніше проявляється в областях сильного поглинання.

Таблиця 1. Структура плівок Tc з товщиною 200 нм на чистій скляній підкладці в оптичному мікроскопі при збільшенні 40 разів і поляризованому світлі (a) та скануючому мікроскопі при падінні електронного пучка під кутом 45° до поверхні плівки: b – край плівки і c – центр плівки на скляній підкладці із тонким шаром карбону та d – центр плівки на мідній підкладці



Таблиця 2. Положення максимумів E_m , величини ширини w , нормованої амплітуди D_{mn} і частот внутрішньомолекулярних коливань ΔE_ν , гаусівських компонент $S_0 \rightarrow S_1$ -переходу в плівках Тс з товщиною 200 нм на кварцовій і скляній підкладках при температурах 300 і 4,2 К відповідно

№	$T_s = 300 \text{ K}$				$T_s = 4,2 \text{ K [21]}$			
	$E_m, \text{ eV}$	$w, \text{ eV}$	$D_{mn}, \text{ в.о.}$	$\Delta E_\nu, \text{ eV}$	$E_m, \text{ eV}$	$w, \text{ eV}$	$D_{mn}, \text{ в.о.}$	$\Delta E_\nu, \text{ eV}$
1	2,332	0,0773	1,086		2,361	0,0744	0,448	
2	2,443	0,0670	1,383		2,436	0,0794	0,736	
3	2,600	0,1003	1,000		2,605	0,1011	1,000	
4	2,771	0,1025	0,536	0,171	2,786	0,1066	0,744	0,181
5	2,904	0,1568	0,260	0,133	2,961	0,1116	0,460	0,165
6	3,077	0,2424	0,146	0,173	3,142	0,1141	0,308	0,181
7					3,317	0,1215	0,188	0,165

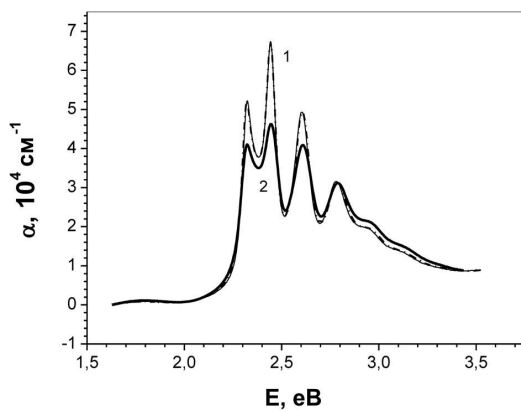


Рис. 1. Спектри поглинання плівок Тс з товщиною 200 нм на кварцовій і скляній підкладках (крива 1) та товщиною 120 нм на скляній підкладці (крива 2)

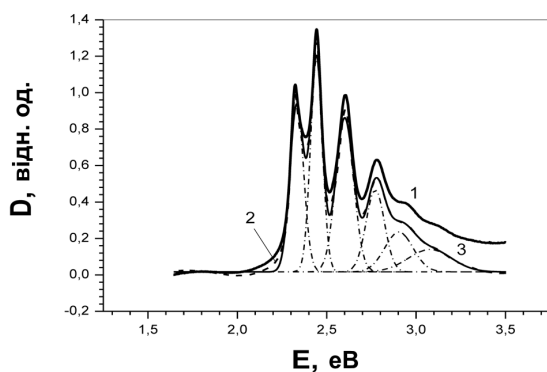


Рис. 2. Спектри поглинання плівки Тс з товщиною 200 нм на кварцовій підкладці: початковий (крива 1); після віднімання базової лінії (крива 2); сума гаусових складових (крива 3)

Внесок у довгохвильову вібронну смугу (рис. 2, крива 1) дає інтенсивне поглинання полікристалічних плівок Тс товщиною 200 нм в спектральному діапазоні $E > 3,5$ еВ. Цей внесок компенсовано методом віднімання від початкового спектра (крива 1) базової лінії. Одержаний спектр (крива 2) розкладено на гаусові складові. Спектр суми цих складових (крива 3) корелює із кривою 2. Аналіз таблиці результатів розрахунку показав, що зменшена похибка (reduced chi-square) і уточнений коефіцієнт детермінації (adjusted R-square) становили $5,844 \cdot 10^{-4}$ і 0,994 відповідно. При цьому, відносні похибки для визначення енергії максимуму, ширини і площі гаусових складових не перевищували 0,05%, 1,0% і 1,0% відповідно. Наші розрахунки величини відносної похибки для пікових інтенсивностей окремих максимумів (криві 2 і 3) показали, що вона не перевищує 5,5%. Для порівняння із цими даними використано результати розкладу на гаусові складові довгохвильової вібронної смуги поглинання аморфних плівок Тс [21]. В табл. 2 наведено характеристики гаусових складових, одержаних нами полікристалічних плівок Тс з товщиною 200 нм, напорошених на кварцовій підкладці із температурою $T_s = 300 \text{ K} = T_r$, де T_r – температура реєстрації спектрів поглинання. Перші дві гаусові складові з максимумами при 2,332 і 2,443 еВ ідентифіковано як компоненти давидівського розщеплення E_D смуги $0 \rightarrow 0$ -переходу, яке спостережено раніше в спектрах поглинання аморфних плівок Тс товщиною 200 нм, напорошених у вакуумі на скляній підкладці із $T_s = 4,2 \text{ K} = T_r$ [21], і монокристалах Тс [22].

Наступні чотири гаусові складові з максимумами при 2,600, 2,771, 2,904 і 3,077 eV можна класифікувати як вібронну прогресію $S_0 \rightarrow S_1$ -переходу ($0 \rightarrow n$ -переходи, де $n = 1, 2, 3, 4$). Енергетичні відстані між максимумами другої і першої, четвертої і третьої та третьої і другої складовими становлять 0,171, 0,173 і 0,133 eV відповідно. Отже, в смузі $S_0 \rightarrow S_1$ -переходу полікристалічних плівок Тс проявляються внутрішньомолекулярні коливання із середньою частотою 0,172 eV (1387 cm^{-1}) та 0,133 eV (1073 cm^{-1}).

При освітленні через фронтальний ІТО-електрод і тефлоновий шар вільних поверхонь плівок Тс товщинами 120 і 200 нм при тиску повітря 10^5 Па спектри фронтальної фото-ерс V_f (рис. 3, криві 1 і 4 відповідно) корелюють із спектрами поглинання (крива 3) і V_f обох плівок від'ємна за знаком в спектральному діапазоні 1,657–3,258 eV. При цьому, фотовідгук плівки товщиною 120 нм більш інтенсивний і в спектрах V_f проявляється лише короткохвильова компонента давидівського розщеплення при 2,443 eV, а вібронні смуги $0 \rightarrow 1$ - і $0 \rightarrow 2$ -переходів тоншої плівки Тс (крива 1) з максимумами при 2,624 і 2,835 eV зміщені в короткохвильовий бік (гіпсохромно) відносно таких у спектрі поглинання (крива 3). Смуга $0 \rightarrow 2$ -переходу не проявляється в спектрі V_f плівки Тс з товщиною 200 нм (крива 4). Крім того, в спектрах V_f обох плівок спостережено довгохвильову малоінтенсивну смугу при 1,86 і 2,20 eV. Зниження тиску повітря у вимірювальній комірці до 10^2 Па зумовлює зменшення пікових інтенсивностей смуг 2,624 і 2,835 eV спектрів V_f тоншої плівки Тс (крива 2) порівняно із такими для тиску повітря 10^5 (крива 1).

При освітленні через тильний ІТО-електрод, який контактує безпосередньо із поверхнею плівки Тс з товщиною 200 нм, тильна фото-ерс V_r не змінює свій знак (рис. 4, крива 4) і позитивна за знаком в діапазоні 1,657–3,258 eV. При цьому, спостережено нову довгохвильову смугу 2,171 eV, яка відсутня в спектрі поглинання. V_f плівки Тс з товщиною 120 нм змінює свій знак (рис. 4, крива 1). Вона негативна в діапазоні 2,197–2,341 eV та 2,494–2,927 eV і позитивна в областях 2,341–2,494 та 2,927–3,153 eV. Подібний спектр фотovoltaїчного відгуку спостережено в роботі [4] при немодульованому освітленні через напівпрозорий Ag-електрод монокристалів Тс з товщинами (50–100) мкм. При зниженні тиску повітря у вимірювальній комірці

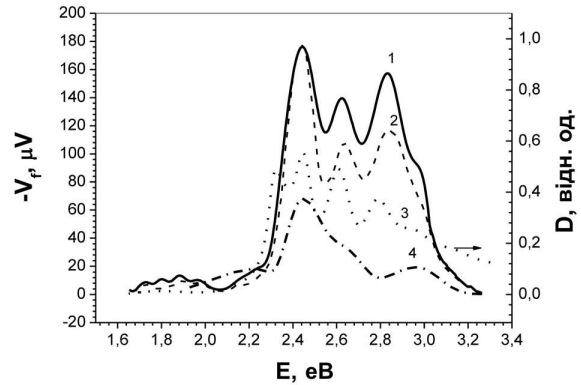


Рис. 3. Спектри фронтальної конденсаторної фото-ерс плівок Тс: з товщиною 120 нм (криві 1 і 2) і 200 нм (крива 4) та спектр поглинання плівки Тс товщиною 120 нм (крива 3). Криві 1 і 4 записано при тиску повітря 10^5 Па , а крива 2 – 10^2 Па

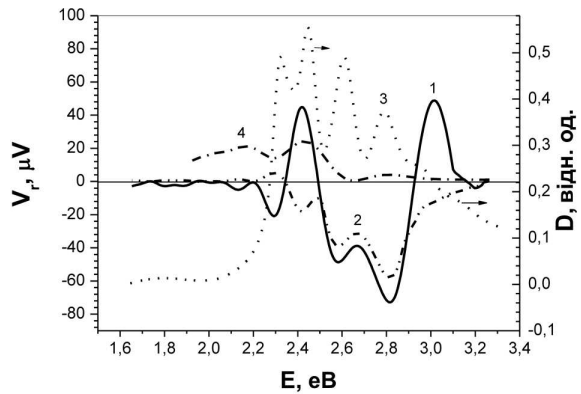


Рис. 4. Спектри тильної конденсаторної фото-ерс плівок Тс. Позначення кривих такі самі, як на рис. 3

до 10^2 Па спостережено інверсію знака і пікової інтенсивності V_r тоншої плівки Тс (рис. 4, крива 2) в областях 2,197–2,341, 2,341–2,494 та 2,927–3,153 eV і зменшення пікових інтенсивностей смуг при 2,581 і 2,811 eV.

4. Обговорення експериментальних результатів

Аналіз наведених вище мікроскопічних даних показав, що структура плівок Тс залежить від типу підкладок, на які їх напорошують. На скляних підкладках при $T_s = 300 \text{ К}$, чистих або із шарами вуглецю та ІТО, утворюються полікристалічні плівки, що узгоджується із [23]. Відмінності між структурами плівок Тс на скляних і мідних під-

кладках можна пояснити різною величиною взаємодії молекул Тс між собою та їх взаємодії із молекулами підкладок, тонких шарів вуглецю і ІТО. У випадку скляних підкладок переважає взаємодія молекул Тс між собою і внаслідок того в процесі напорошення формуються “острівці” плівки Тс. На мідних підкладках переважає взаємодія молекул Тс і атомів Сu, що є причиною формування спочатку на підкладці суцільних плівок Тс із порівняно великими кристалітами. На поверхні цих кристалітів виникають субмікронні кристаліти, зумовлені тільки взаємодією молекул Тс між собою.

Встановлено [21], що аморфні плівки Тс складаються із аморфної і кристалічної фаз, зумовлених міжмолекулярними взаємодіями дальнього і ближнього порядків відповідно. Наявність кристалічної фази в цих плівках дозволяє стверджувати, що їх слід називати не аморфними, а квазіаморфними. В табл. 2 наведено характеристики гаусових складових для полікристалічних та квазіаморфних плівок Тс. Гауссові складові описано формулою:

$$D_n = D_{nm} e^{-\frac{2(E-E_m)^2}{w^2}}, \quad (1)$$

де D_n і D_{nm} – поточна і амплітудна оптичні густини відповідно, нормовані на амплітудне значення D_m смуги $0 \rightarrow 1$ -переходу плівок Тс; E і E_m – енергії квантів для D_n і D_{nm} відповідно; w – ширина гаусової смуги, яка пов’язана із повною шириною на половині її максимуму FWHM (full width at half maximum) співвідношенням $\text{FWHM} \approx 1,1774 w$.

Аналіз цих даних показав, що кристалічна фаза в спектрах поглинання квазіаморфних плівок проявляється компонентами давидівського розщеплення $0 \rightarrow 0$ -смуги першого синглетного переходу молекули Тс з максимумами при 2,361 і 2,436 еВ. При цьому частоти внутрішньомолекулярних коливань молекул в цих плівках становлять 0,181 еВ (1460 см^{-1}) і 0,165 еВ (1331 см^{-1}). Ці значення більші від таких для полікристалічних плівок Тс, що становлять 0,172 еВ (1387 см^{-1}) і 0,133 еВ (1073 см^{-1}) відповідно. Коливальні моди 0,181 і 0,172 еВ за величиною енергії близькі до повносиметричної моди 0,177 еВ (1428 см^{-1}) коливань С–С-зв’язків вільних молекул Тс [24]. Природа коливальних мод з частотами 1331 і 1073 см^{-1} поки що невідома. В роботі [25] спостережено моди з близькими частотами (1382 і $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$) в інфрачервоному спектрі поглинання полікристалі-

чного порошку Тс, запресованого в КВr-таблетки, і висловлено припущення, що ці моди можуть бути зумовлені деформаційними коливаннями С–С і С–Н-зв’язків молекул Тс.

Основну роль в утворенні спектральної кривої відіграє розподіл імовірностей переходів із заданого коливного рівня вихідного стану на різні коливні рівні кінцевого електронного стану (конфігураційний розподіл), який визначається принципом Франка–Кондона [26]. Мак-Кой і Росс [27] використали модель гармонічного осцилятора у франк–кондонівському наближенні для спектрів ароматичних молекул з вираженою коливною структурою і отримали у випадку поглинання простий вираз:

$$\frac{I_n}{I_0} = \frac{E_{mn}}{E_{m0}} \frac{z^n}{n!}, \quad (2)$$

де I_0 і I_n – інтенсивності смуг з енергіями E_{m0} і E_{mn} відповідно. Параметр z дорівнює відношенню величини потенціальної енергії пружної деформації молекули при її збудженні до енергії ΔE_ν повносиметричного коливання, яке найбільш інтенсивно проявляється в електронному спектрі:

$$z = \frac{k(\Delta Q)^2}{2(\Delta E_\nu)}, \quad (3)$$

де k – силова стала зв’язків, що утворюють скелет молекули; ΔQ – величина зміщення конфігураційної координати молекули при її збудженні. Для багатоатомних молекул ΔQ чисельно дорівнює середньому квадратичному змін довжин всіх скелетних зв’язків при збудженні. Величина $k = 750 \text{ Н/м}$, як у випадку антрацену [27]. Інтенсивність гаусової смуги $I \sim D_{mn}w$, де D_{mn} – нормована оптична густина. Із виразів (2) і (3) визначено параметр z і ΔQ відповідно. На основі даних табл. 2 і спектрів поглинання Тс в бензолі [28], знайдено величини z і ΔQ для молекул Тс в полікристалічній ($\Delta E_\nu = 0,172 \text{ еВ}$; $z = 1,01$; $\Delta Q = 8,6 \text{ пм}$, $1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$) і квазіаморфній ($\Delta E_\nu = 0,181 \text{ еВ}$; $z = 1,60$; $\Delta Q = 11,1 \text{ пм}$) плівках та бензольному розчині ($\Delta E_\nu = 0,171 \text{ еВ}$; $z = 0,86$; $\Delta Q = 7,9 \text{ пм}$). Отже, зміщення конфігураційної координати ΔQ , яке визначає розподіл інтенсивностей гаусових складових в спектрах поглинання і зміну рівноважних відстаней між атомами при збудженні молекул Тс, найменше в бензольному розчині (вільні молекули) і найбільше в

Таблиця 3. Значення компонент давидівського розщеплення E_+ і E_- , величини розщеплення ΔE_D і терма резонансної взаємодії L_{11} в кристалах, полікристалічних і квазіаморфних плівках Тс при температурах 300 і 4,2 К

№	$T_s = 300$ К					$T_s = 4,2$ К					Стаття
	E_+ , eВ	E_- , eВ	ΔE_D , eВ	$\langle E \rangle$, eВ	L_{11} , eВ	E_+ , eВ	E_- , eВ	ΔE_D , eВ	$\langle E \rangle$, eВ	L_{11} , eВ	
1	2,358	2,445	0,087	2,402	0,026	2,318	2,433	0,115	2,376	0,048	[29]
2	2,366	2,440	0,074	2,403	0,025	2,317	2,429	0,112	2,373	0,051	[22]
3	2,357	2,433	0,076	2,395	0,033	2,317	2,440	0,123	2,379	0,045	[22]
4	2,360	2,439	0,079	2,400	0,028	2,317	2,434	0,117	2,376	0,048	
5						2,361	2,436	0,075	2,399	0,025	[21]
6	2,332	2,443	0,111	2,388	0,040						Ця робота

квазіаморфних плівок. При цьому, в квазіаморфних плівках найбільш інтенсивною є смуга $0 \rightarrow 1$ -переходу з енергією 2,605 eВ. У полікристалічних плівках і бензольних розчинах максимальна інтенсивність припадає на смугу короткохвильової компоненти давидівського розщеплення і смугу $0 \rightarrow 0$ -переходів з енергіями 2,443 і 2,620 eВ відповідно. Отже, в квазіаморфних плівках, напорошених на підкладки при 4,2 К, збуджені світлом молекули Тс деформуються сильніше порівняно із такими у полікристалічних плівках і вільними молекулами (бензольний розчин) при 300 К.

За формулою (2) знайдено положення і пікові інтенсивності смуг $0 \rightarrow 0$ -переходів молекул Тс у полікристалічних ($E_0 = 2,428$ eВ; $D_{m0} = 1,38$) і квазіаморфних ($E_0 = 2,424$ eВ; $D_{m0} = 0,74$) плівках, які близькі за величинами до таких для короткохвильових компонент давидівського розщеплення в цих плівках (табл. 2, рядок 2). На основі цих даних оцінено зміну величини взаємодії між збудженою молекулою та іншими молекулами (дисперсійний терм ΔW) як різницю між наведеними вище значеннями E_0 для плівок і бензольного розчину ($E_0 = 2,620$ eВ) Тс. Для полікристалічних і квазіаморфних плівок модуль ΔW становить 0,192 і 0,196 eВ відповідно. Ці значення є близькими до $\Delta W = 0,200$ eВ, наведеного в роботі [24].

Для кристалів Тс із двома нееквівалентними молекулами в елементарній комірці існують дві екситонні зони першого синглетного стану. При падінні світла перпендикулярно площині **ab** кристала (хвильовий вектор $\mathbf{k} = 0$) енергії цих зон визначено за формулою [24]:

$$E_{\pm} = E_0 + \Delta W + L_{11} \pm L_{12}, \quad (4)$$

де $E_0 = 2,62$ eВ – енергія збудження ізольованої молекули Тс; ΔW – розглянутий вище дисперсійний терм; L_{11} і L_{12} – терми резонансних взаємодій між трансляційно еквівалентними і нееквівалентними молекулами відповідно. Оскільки терми ΔW , L_{11} і L_{12} мають від’ємні значення, то $E_- > E_+$ за величиною. Різниця між E_- і E_+ визначає величину давидівського розщеплення ΔE_D , яка у два рази більша від модуля терма L_{12} . Половина суми E_- і E_+ (середнє значення $\langle E \rangle$) дорівнює:

$$\langle E \rangle = E_0 + \Delta W + L_{11}. \quad (5)$$

Із рівняння (5) визначено значення L_{11} . Величини E_- , E_+ , $\langle E \rangle$, ΔE_D і модуля L_{11} наведено в табл. 3. Ці дані одержано за поляризованими спектрами відбивання вільних кристалів товщиною $d > 1$ мкм (рядки 1 і 2) та тонких кристалів з товщиною $d < 1$ мкм на оптичному контакті із кварцом (рядок 3). Встановлено [22], що положення максимумів поляризованих смуг поглинання і відбивання тонких кристалів з товщиною 0,13 мкм збігаються. Якщо це збігання характерне і для вільних кристалів, то дані для кристалів і плівок Тс можна порівнювати. При порівнянні необхідно врахувати, що значення E_- і E_+ для кристалів відповідають максимумам **a**- і **b**-компонент давидівського розщеплення відповідно. В рядку 4 наведено середні значення для кристалів, а в рядках 5 і 6 – для квазіаморфних і полікристалічних плівок відповідно. Значення E_- для кристалів і плівок Тс практично збігаються при температурах 300 і 4,2 К. Їх середнє значення становить 2,438 eВ. Величини E_+ відрізняються сильніше. При цьому значення ΔE_D

більше для полікристалічних і менше для квазі-аморфних плівок порівняно із таким для кристалів при температурах 300 і 4,2 К відповідно. В усіх випадках модуль L_{12} більший від L_{11} , тобто резонансна взаємодія трансляційно нееквівалентних молекул сильніша від такої для трансляційно еквівалентних молекул.

За спектрами поглинання (рис. 1) розрахована довжина проникнення світла L_α , яка визначає область фотогенерації нерівноважних носіїв заряду і обернено пропорційна α . При енергії квантів $E = 2,443$ еВ її мінімальна величина для плівок Тс з товщинами 120 і 200 нм становить 214 нм (крива 2) і 149 нм (крива 1) відповідно. Отже, для плівки Тс товщиною 120 нм в спектральному діапазоні 1,6–3,5 еВ L_α більша за її товщину d . Таке ж співвідношення між L_α і d характерне і для плівки Тс з товщиною 200 нм за винятком вузького спектрального діапазону 2,418–2,467 еВ і максимуму 2,332 еВ, де $L_\alpha \leq d$. Це означає, що фотогенерація нерівноважних носіїв заряду в плівках Тс обох товщин відбувається одночасно біля їх вільних і тильних поверхонь, як при фронтальному, так і тильному освітленнях. На основі закону Бугера–Ламперта–Бера проведено розрахунок величини відносної поглинутої інтенсивності світла $(\Delta I/I_0)$ в плівках Тс, де ΔI і I_0 – поглинута і початкова інтенсивності світла. Встановлено, що в області сильного поглинання при енергії квантів 2,422 еВ плівки з товщинами 120 і 200 нм поглинають 39 і 66%, а в області слабого поглинання ($E = 3,018$ еВ) – 18 і 31% падаючого на них світла відповідно. При тильному освітленні ($E = 2,422$ еВ) доля поглинутого світла в тонких шарах з товщиною 20 нм кожний, що розташовані безпосередньо біля тильної і вільної поверхонь плівки з товщиною 200 нм становить 10,3 і 3,9%, а для плівки товщиною 120 нм – 7,8 і 5,2% відповідно. В області слабого поглинання ($E = 3,018$ еВ) ці величини для обох плівок практично однакові і в середньому близькі до 3%.

Встановлено, що V_f плівок Тс з товщинами 120 і 200 нм має негативний знак на освітленій вільній поверхні, тобто фотопровідність цих плівок діркова. Природу V_f та її зміни під впливом зовнішнього електричного поля і постійних за інтенсивністю підсвіток плівок Тс з товщинами 1,5–2,0 мкм пояснено спільною дією трьох компонент: дифузійної фото-ерс Дембера V_{Df} об'ємної природи; по-

верхневобар'єрної фото-ерс V_{bf} і фото-ерс V_{tf} , зумовлених розділенням вільних носіїв полем ОПЗ і захопленням нерівноважних носіїв заряду поверхневими станами донорного або акцепторного виду відповідно [30]. Крім того, розрахунок показав, що у випадку монополярної фотопровідності $V_{Df} \sim \alpha$, тобто спектри V_{Df} і поглинання корелюють [31]. Довгохвильові смуги 1,86 і 2,00 еВ, кореляції спектрів V_f (рис. 3, криві 1 і 4) і поглинання (рис. 3, крива 3) свідчать про внесок V_{bf} і V_{Df} у V_f плівок Тс з товщинами 120 і 200 нм. Слід зауважити, що на вигин енергетичних зон впливає заряд на поверхні плівки. Тому в подальшому під V_b (фронтальною або тильною) будемо розуміти результуючу компонент V_b і V_t . Оскільки V_f не змінює свій знак у довгохвильовій спектральній області, то вигин енергетичних зон для дірок біля вільної поверхні плівок Тс заірний, що узгоджується із [30]. Якщо припустити, що вигин зон V_{br} біля тильного ІТО-електрода також заірний, то $V_f = V_{Df} + V_{bf} - V_{br}$. При цьому, результуючий потік нерівноважних дірок, зумовлений їх дифузиею (V_{Df}) і дрейфом ($V_{bf} - V_{br}$), напрямлений від вільної поверхні в об'єм плівок Тс до тильного ІТО-електрода. Біля цього електрода нерівноважні дірки рекомбінують із електронами зовнішньої дільниці кола і вільна поверхня плівок Тс заряджається негативно, а відділений від неї тefлоною плівкою фронтальний ІТО-електрод – позитивно. Величини цих зарядів будуть змінюватись із частотою модуляції збуджуючого світла.

Спектр V_r (рис. 4, крива 4) плівки Тс з товщиною 200 нм подібний до такого для V_f (рис. 3, крива 4), тобто вигин зон біля тильного ІТО-електрода заірний і $V_r = V_{Dr} + V_{br} - V_{bf}$, де V_{Dr} за знаком протилежна до V_{Df} . При цьому, дифузія (V_{Dr}) і дрейф ($V_{br} - V_{bf}$) нерівноважних дірок зумовлюють їх результуючий потік в напрямі до вільної поверхні і появу на ній позитивного заряду.

В плівці Тс з товщиною 120 нм ці самі процеси відбуваються в області її сильного поглинання 2,341–2,494 еВ (рис. 4, крива 1). Тильна V_r також позитивна і в області слабого поглинання 2,927–3,153 еВ. Оскільки енергія квантів світла цієї області близька за величиною до ширини забороненої зони Тс ($E_g \approx 3,0$ еВ [1]), то такий знак V_r може бути зумовленим внеском нерівноважних електронів, які генеруються одночасно із дірками в процесі автоіонізації [32]. Біля тильного ІТО-електрода

вигин зон для цих електронів антизапірний, що зумовлює їх дрейф в зовнішньому електричному полі до фронтального ІТО-електрода і появи на ньому негативного заряду. Біля вільної поверхні нерівноважні електрони рекомбінують із дірками, захопленими поверхневими станами. При цьому, зменшуються величина позитивного поверхневого заряду і, як наслідок, запірний вигин зон та V_{bf} . Якщо при тому $V_{Dr} + V_{br} > V_{bf}$, то в спектральній області 2,927–3,153 еВ результируючий потік нерівноважних дірок напрямлений до вільної поверхні і зумовлює появу на ній позитивного заряду. В спектральних діапазонах 2,197–2,341 і 2,494–2,927 еВ $V_r < 0$ (рис. 4, крива 1), тобто вільна поверхня заряджена негативно. У випадку діркової фотопровідності це можливо при умові, що $V_{Dr} + V_{br} < V_{bf}$. В діапазоні 2,197–2,341 еВ поглинання плівки Тс слабке і градієнт розподілу нерівноважних дірок в її об'ємі незначний, що зумовлює суттєве зменшення величини V_{Dr} . При $V_{Dr} \approx 0$ наведена вище нерівність спрощується і $V_{br} < V_{bf}$, тобто вигин зон біля тильного ІТО-електрода менший від такого біля вільної поверхні плівки. В області 2,494–2,927 еВ збільшення модуля величини V_r зумовлене зростанням кількості нерівноважних дірок, що підтверджується збільшенням в цій області фотопровідності плівок Тс [32]. Оскільки при енергії квантів світла (2,197–3,153) еВ величини V_r і V_f суттєво залежать від концентрації кисню (рис. 3 і 4, криві 2 і 1), то такі зміни також можуть бути пов'язані із тетраоксотетраценом (ТОТ), який утворюється в процесі окислення плівок Тс, і комплексами з переносом заряду типу Тц–ТОТ або Тц–O₂ [32].

5. Висновки

Структура тонких плівок Тс з товщинами $d \leq 200$ нм визначається величиною енергії взаємодії молекул Тс між собою (W_1) і з молекулами підкладок, шарів ІТО та атомами карбону на поверхні цих підкладок (W_2). В процесі термічного напорошення у вакуумі на мідних ($W_1 < W_2$) і на скляних або кварцових ($W_1 > W_2$) підкладках формуються суцільні і острівцеві полікристалічні плівки відповідно.

В квазіаморфних плівках збуджені світлом молекули Тс при 4,2 К деформуються сильніше, порівняно із такими у полікристалічних плівках і вільними молекулами при 300 К.

В монокристалах і полікристалічних плівках Тс модуль величини енергії L_{12} більший від L_{11} , тобто резонансна взаємодія трансляційно нееквівалентних молекул сильніша від такої для трансляційно еквівалентних молекул.

Фотовідгук при фронтальному (V_f) і тильному (V_r) освітленні плівок Тс з товщиною $d \leq 200$ нм є алгебраїчною сумою трьох компонент: дифузійної фото-ерс Дембера об'ємної природи і поверхнево-бар'єрних фото-ерс, зумовлених вигинами енергетичних зон біля вільної і тильної поверхонь плівок Тс.

У спектральному діапазоні 1,657–3,258 еВ знак V_f на вільній поверхні цих плівок від'ємний, що свідчить про їх діркову фотопровідність. При цьому, у плівці Тс з товщиною 200 нм $V_r > 0$, тобто вільна поверхня заряджається позитивно. Фото-ерс V_r плівки Тс з товщиною 120 нм змінює свій знак в спектральних областях 2,193–2,494 і 2,927–3,153 еВ при зменшенні концентрації кисню у вимірювальній коміріці, що свідчить про зміну величин вигинів енергетичних зон Тс біля тильної і вільної поверхонь цієї плівки.

Роботу виконано в рамках тем НАН України № 14В/162 і № 14ВЦ/157. Автори дякують старшим науковим співробітникам В.І. Стяпкіну і А.Б. Ничу за дослідження структури плівок Тс на електронному і оптичному мікроскопах відповідно.

1. N. Geacintov, M. Pope, and H. Kallman, J. Chem. Phys. **45**, 2639 (1966).
2. A.K. Ghosh and T.Feng, J. Appl. Phys. **44**, 2781 (1973).
3. R. Signerski, J. Kalinowski, I. Koropecky *et al.*, Thin Solid Films **121**, 175 (1984).
4. P.J. Reucroft, P.L. Kronick, and E.E. Hillman. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **6**, 247 (1969).
5. G. Horowitz. J. Mater. Res. **19**, 1946 (2004).
6. F. Cicoira, C. Santato, F. Dinelli *et al.*, Adv. Funct. Mater. **15**, 375 (2005).
7. J.-M. Choi, J. Lee, D.K. Hwang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **88**, 043508 (2006).
8. Y. Xia, V. Kalinari, and C.-D. Frislie. Appl. Phys. Lett. **90**, 162106 (2007).
9. Md.M. Islam, J. Bangladesh Chem. Soc. **25**, 194 (2012).
10. C.-T. Chien and C.-C. Lin, J. Mater. Chem. **22**, 13070 (2012).
11. A. Hepp, H. Heil, W. Weise *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 157406 (2003).
12. C. Rostb, S.F. Kargb, and M.Muccini, Synth. Metals **146**, 329 (2004).

13. J. Reynaert, D. Cheyns, D.Janssen *et al.*, J. Appl. Phys. **97**, 114501 (2005).
14. T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya *et al.*, Adv. Funct. Mater. **17**, 1623 (2007).
15. Y. Ohshima, H. Satou, N. Hirako *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 04DK14 (2011).
16. C.-W. Chu, Y. Shao, V. Shrotriya *et al.*, Appl. Phys. Lett. **86**, 243506 (2005).
17. Y. Shao, S. Sista, C.-W. Chu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **90**, 103501 (2007).
18. R.J. Tseng, R. Chan, V.C. Tung *et al.*, Adv. Mater. **20**, 435 (2008).
19. R. Signerski. Mater. Sci. Poland **27**, 763 (2009).
20. М.Р. Горішний, А.В. Verbitsky, А.В. Kovalchuk *et al.*, Semicond. Phys. Quant. Electr. Optoelectr. **11**, No. 3, 236 (2008).
21. R. Jankowiak, K.D. Rockwitz, and H. Bässler, J. Phys. Chem. **87**, 552 (1983).
22. D.D. Kolendritskii, M.V. Kurik, and Yu.P. Pirjatinskii, Phys. Status Solidi B **91**, 741 (1979).
23. W. Riemer and J.V. Hardy, Phys. Status Solidi A **14**, 473 (1972).
24. Э.А. Силиньш, М.В. Курик, В. Чапек, *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах* (Рига, Зинатне, 1988).
25. L. Viduta, T. Gavrilko, A. Marchenko *et al.*, Ukr. J. Phys. **57**, 260 (2012).
26. Г. Герцберг, *Электронные спектры и строение многоатомных молекул* (Москва, Мир, 1964).
27. E.F. McCoy and I.G. Ross, Austr. J. Chem. **15**, 573 (1963).
28. М.П. Горішний, М.В. Курик, Л. Лібера, УФЖ **32**(7), 1013 (1987).
29. J.M. Turllet and M.R. Philpott, J. Chem. Phys. **62**, 4260 (1975).
30. Ю.М. Лопаткин, Изучение процессов отображения информации в пленках линейных полиаценов. Автореф. канд. диссертации (Киев, 1982).
31. М.П. Горішний, УФЖ **52**, № 12, 1154 (2007).
32. Я.И. Верцимаха, Ю.М. Лопаткин, Сб. "Фундаментальные основы оптической памяти и среды", № 15, 49 (1984).

Одержано 20.04.15

М.П. Горішний, А.Б. Вербіцький

СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ
И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТОНКИХ ПЛЕНОК ТЕТРАЦЕНА

Резюме

Исследованы структура, спектры поглощения и фотовольтаический отклик тонких пленок тетрацена (Tc) с толщинами 120 и 200 нм, напыленных в вакууме 6,5 мПа на разные подложки при комнатной температуре. Фотовольтаический отклик измерялся конденсаторным методом. Уста-

новлено, что на стеклянных и кварцевых подложках образуются островковые, а на медных – сплошные поликристаллические пленки, что обусловлено различными величинами энергий взаимодействия молекул Tc между собой и с молекулами подложек, слоев ИТО и атомами углерода на поверхности этих подложек. В квазиаморфных пленках возбужденные светом молекулы Tc при 4,2 К деформируются сильнее по сравнению с таковыми в поликристаллических пленках и свободными молекулами при 300 К.

В спектральной области 1,637–3,258 эВ знак фронтальной конденсаторной фото-эрс V_f на освещенной свободной поверхности этих пленок отрицательный, что свидетельствует о их дырочной фотопроводимости. Тыльная фото-эрс V_r пленок Tc толщиной 120 нм (освещение через ИТО-электрод, который непосредственно контактирует с пленкой Tc) изменяет свой знак в спектральных областях 2,193–2,494 и 2,927–3,153 эВ при уменьшении концентрации кислорода в измерительной ячейке, что свидетельствует о изменении величины изгиба энергетических зон Tc возле тыльной и свободной поверхностей этих пленок.

М.Р. Gorishnyi, A.B. Verbitsky

STRUCTURAL, OPTICAL,
AND PHOTOVOLTAIC PROPERTIES
OF TETRACENE THIN FILMS

S u m m a r y

The structure, absorption spectra, and photovoltaic response of tetracene (Tc) thin films 120 and 200 nm in thickness deposited in a vacuum of 6.5 MPa onto different substrates at room temperature have been studied. The photovoltaic response is measured by the method of capacitor cell. It is found that island films are formed on glass and quartz substrates, whereas solid polycrystalline films on copper ones, which is a result of the different interaction energies of Tc molecules with one another and with substrate molecules, molecules of ITO layers, and carbon atoms on the substrate surface. In quasi-amorphous films at a temperature of 4.2 K, excited molecules are deformed stronger as compared to those in polycrystalline films and free molecules at 300 K.

The photo-emf V_f at the front (illuminated) free surfaces of Tc films is negative in the spectral interval of 1.637–3.258 eV, which testifies to the hole photoconductivity in the films. The photo-emf V_r at the rear surface of 120-nm Tc films (illumination through the ITO electrode, which directly contacted with the Tc film) changed its sign in the spectral intervals of 2.193–2.494 and 2.927–3.153 eV as the oxygen concentration in the measuring cell decreased, which testifies to a change of the energy band bending in the Tc films near their rear and front (free) surfaces.