

## Влияние температуры подложки на морфологию и фотоэлектрические свойства тонких пленок молекулярного полупроводника субфталоцианина хлорида бора

© К.М. Гордеев, А.И. Коптяев, Г.Л. Пахомов

Институт физики микроструктур РАН,  
603950 Нижний Новгород, Россия  
e-mail: kgor@ipmras.ru

Поступило в Редакцию 1 августа 2025 г.

В окончательной редакции 5 ноября 2025 г.

Принято к публикации 7 ноября 2025 г.

Исследована морфология тонких слоев субфталоцианина хлорида бора (SubPc) в диапазоне температур от 70 °С до –35 °С. Оптические и рентгеновские исследования, а также данные о морфологии пленок выявили признаки аномальной смены механизма роста. Вероятнее всего, это связано с термической активацией подвижности молекулярных агрегатов, состоящих из двух молекул SubPc (димеров), обладающих большим сродством к поверхности подложки, чем одиночная молекула (мономер). Изготовлены многослойные структуры с молекулярным гетеропереходом *p*-SubPc/*n*-C<sub>60</sub> — прототипы органических фотодиодов, где слой SubPc осаждался при различных температурах. Наилучший образец с выпрямлением  $\sim 9 \cdot 10^3$  и кратностью фототок/темновой ток  $\sim 3 \cdot 10^4$  получен со слоем SubPc, осажденным при температуре подложки 0 °С, обладающим кристаллической структурой.

**Ключевые слова:** молекулярные полупроводники, тонкие пленки, механизм роста, термодинамический контроль, эффективность фотодиодов.

DOI: 10.61011/JTF.2026.03.62545.203-25

### Введение

Оптоэлектронные устройства на основе малых органических молекул вызывают интерес при решении таких задач, как расширение спектрального диапазона или снижение веса устройств, неинвазивная медицинская диагностика [1–4], освоение космоса и др. По сравнению с полимерами, малые органические молекулы с циклической системой  $\pi$ -сопряженных связей привлекают своей фотоактивностью, возможностью выбора диапазона длин волн поглощаемого/излучаемого света и способа изготовления компонентов устройств.

Регулярно синтезируются новые соединения в поисках наиболее выгодной молекулярной структуры для оптоэлектронных приложений. Но это не означает, что потенциал уже известных молекул был исчерпан. Во-первых, они, как правило, более доступны и имеют предсказуемые эксплуатационные характеристики. Во-вторых, основные параметры устройства, определяющие эффективность его работы, такие как подвижность носителей заряда и длина диффузии экситона, зависят от межмолекулярных процессов внутри конденсированной фазы иногда в большей степени, чем от внутримолекулярной структуры [5]. Широко известные низкомолекулярные полупроводники, фталоцианин и родственные соединения, пентацен, фуллерены идеально подходят для изготовления устройств, поскольку термически стабильны и могут осаждаться из паровой фазы в вакууме

(PVD, physical vapor deposition) в виде сплошных покрытий [1,3–22]. При этом морфология тонкой пленки, включая фазовый состав и рельеф поверхности, зависит от сродства молекул к подложке и толщины, или модифицируется *ex situ* с помощью отжига [22]. Ее настройка под конкретное устройство позволяеткратно улучшить его выходные параметры [1,4,6,8,10,12,17,18,20].

Наиболее технологически обоснованный способ такой настройки — соблюдение определенных условий PVD-процесса с помощью скорости осаждения (кинетический контроль) или температуры подложки  $T_g$  (термодинамический контроль) [6,8–10,12,23]. Для анизотропных плоских или конических молекул, например, фталоцианинов переходных металлов, чем выше температура подложки и медленнее скорость осаждения, тем выше кристалличность и шероховатость пленок, вплоть до потери сплошности и роста отдельных монокристаллов [7]. Однако для субфталоцианина хлорида бора (SubPc) в литературе описана более сложная зависимость молекулярной упаковки от скорости осаждения и  $T_g$  [8,12]. SubPc — перспективный материал для гибридных тонкопленочных оптоэлектронных устройств [1,4,8,12,15–18]. Теоретическое описание ростовых процессов может быть сложнее в случаях, когда не только мономер, но также димер и даже тример способны к диффузии вдоль поверхности подложки [9,23].

Чтобы лучше понять влияние температуры подложек на морфологию и проводимость слоев SubPc, получае-

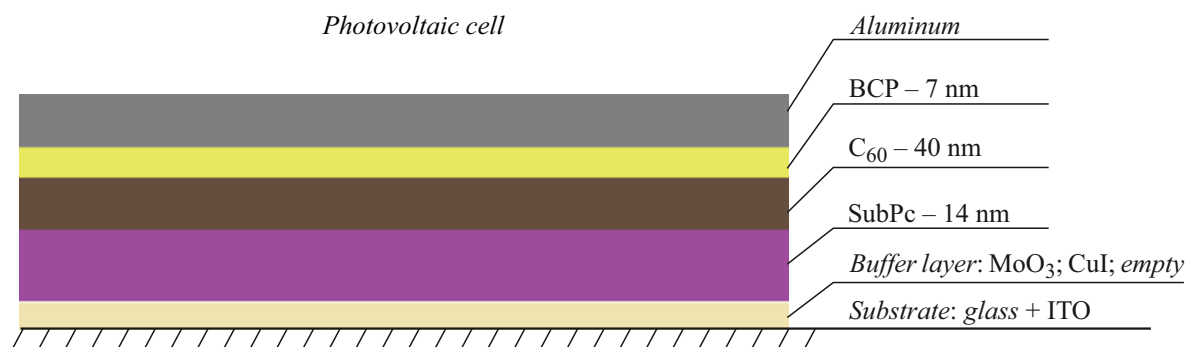


Рис. 1. Схема многослойной ячейки с донорным слоем SubPc.

мых в PVD-процессе, в настоящей работе проводился рост при различной  $T_g$ . Было обнаружено, что в отличие от фталоцианинов нагрев подложки действительно приводит к потере детектируемой стандартными рентгеновскими методами кристалличности, снижению шероховатости и пошаговому переходу от несплошной островковой морфологии к более сплошной и однородной.

## 1. Эксперимент

В настоящей работе применялись коммерчески доступные реактивы (Merck): субфталоцианин хлорида бора (SubPc), фуллерен  $C_{60}$ , батocupроин (BCP), оксид молибдена  $MoO_3$ .

Пластины кремния (100), стекла с покрытием из двойного оксида индий-олова ИТО, аморфного кварца с литографически нанесенными золотыми встречно-штыревыми электродами с зазором  $30\ \mu m$ , высотой  $150\ nm$  и суммарной длиной канала  $105.8\ mm$  подвергались ультразвуковой обработке с ацетоном и изопропиловым спиртом и высушиванию в потоке высокочистого аргона.

Вакуумное осаждение слоев модельных фотоабсорберов SubPc и  $C_{60}$ , буферных слоев и верхнего алюминиевого электрода для прототипов тонкопленочных устройств проводили на модернизированной установке ВУП-5М при остаточном давлении не выше  $10^{-4}\ Pa$  с самодельной приставкой для контроля температуры подложек  $T_g$  в диапазоне  $-35\ ^\circ C - 70\ ^\circ C$  [7] и контроля толщины с помощью кварцевого толщиномера QCM (Quartz Crystal Microbalance).

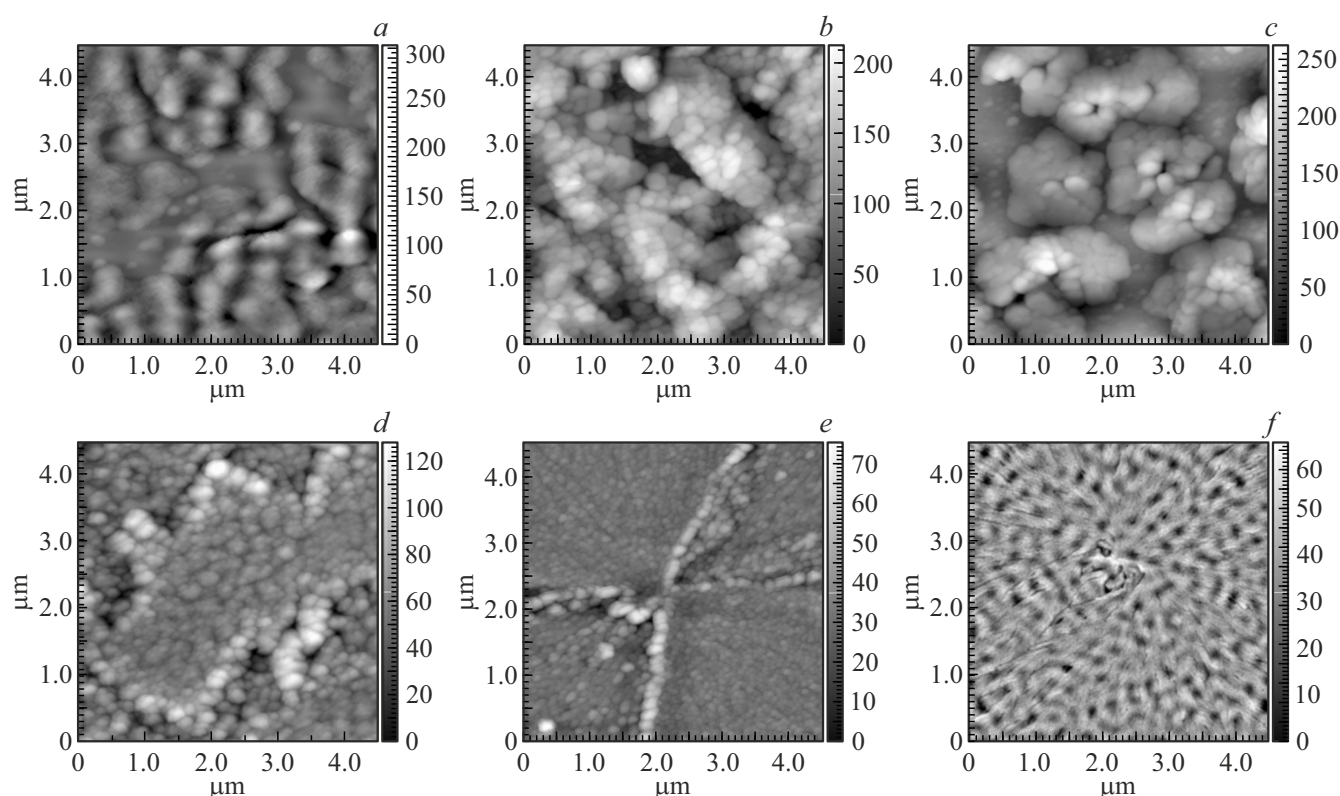
Рельеф поверхности, оптические спектры, кристаллическая структура и электрические свойства исследовались с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) (прибор CMM 2000, Протон-МИЭТ) и интерферометрии белого света WLI — white light interferometry (TalySurf CCI 2000), спектрофотометра Genesys-50 (ThermoScientific), рентгеновского дифрактометра D8 Discover Bruker, характеристического Keithley 4200-SCS соответственно. Медленная скорость осаждения SubPc  $< 0.03\ nm/s$  была выбрана для минимизации

влияния кинетических аспектов на рост пленок [8]. Для многослойных структур на подложках ИТО толщина снижена до  $(14 \pm 1)\ nm$ , чтобы быть ближе к известным из литературы оптимальным значениям [12,24]. Прототипы устройств сделаны по схеме: ИТО/Буферный слой/SubPc  $14\ nm/C_{60}\ 40\ nm/BCP\ 8\ nm/Al\ 80\ nm$ , где буферный слой либо  $5\ nm$  оксида молибдена  $MoO_3$ , либо  $7\ nm$  иодида меди  $CuI$ , либо отсутствует (рис. 1).

## 2. Результаты

Номинальная толщина пленок SubPc, осажженных на кремниевые пластины для анализа рельефа АСМ (рис. 2), составляла  $30\ nm$  — измерена с помощью рентгеновской рефлектометрии и WLI на пленках  $40\ ^\circ C$  и  $70\ ^\circ C$ . Измерение толщины пленок при пониженных  $T_g$  становится неточным из-за слишком высокой шероховатости (табл. 1, рис. 3), но для их осаждения, согласно QCM, было затрачено абсолютно такое же количество вещества по массе. Перепад высот на карте АСМ превышает номинальную толщину в 3–26 раз (рис. 2), и чем ниже температура роста, тем больше.

Наблюдаемый рельеф можно разделить на три типа в соответствии с картиной роста: островки с незаполненными пробелами ( $-35\ ^\circ C - 0\ ^\circ C$ ), заполненная поверхность с выраженными островками ( $20\ ^\circ C - 40\ ^\circ C$ ), практически гомогенная поверхность ( $70\ ^\circ C$ ). В принципе все три типа наблюдались ранее при росте фталоцианиновых пленок [25,26], но никогда одновременно на одном и том же материале, и на той же самой ростовой поверхности. Преимуществом выбранного диапазона  $T_g$  является и то, что он может быть обеспечен несложной по конструкции приставкой с элементами Пельтье [7]. Картины АСМ ультратонких слоев SubPc, где масса осажженного вещества была в 20 раз меньше массы слоя с  $H = 30\ nm$ , указывают на образование на поверхности кремния зародышей SubPc разной формы, размеров и плотности расположения в зависимости от  $T_g$  (рис. 4). В кадрах АСМ пленок, осажженных при нагреве подложки (рис. 2,  $d, f$ ), помещается не более одного центра роста на ширине поля  $4.5\ \mu m$ , расстояние



**Рис. 2.** АСМ рельеф поверхности пленок SubPc, осажденных при температурах подложки: *a* —  $-35^{\circ}\text{C}$ , *b* —  $-20^{\circ}\text{C}$ , *c* —  $0^{\circ}\text{C}$ , *d* —  $20^{\circ}\text{C}$ , *e* —  $40^{\circ}\text{C}$ , *f* —  $70^{\circ}\text{C}$ .

между зародышами составляет  $10\text{--}20\mu\text{m}$  (рис. 5). Уже из анализа АСМ на рис. 2 становится очевидно — картина заполнения органическим материалом поверхности подложки после зародышеобразования сильно меняется с температурой, как будто изменилось их сродство  $\gamma^*$  (см. уравнение (1)): от роста в основном на зародышах при  $T_g \leq 0^{\circ}\text{C}$  до роста в основном на поверхности при  $T_g \geq 40^{\circ}\text{C}$ . К сожалению, разрешающей способности АСМ в полуконтактном режиме недостаточно для точного установления наличия или отсутствия на поверхности смачивающего слоя (в контактом — острие кантилевера механически срывает органический слой), это не позволяет сделать точный вывод о механизмах роста пленок.

Проблема применимости классических моделей роста в том, что они изначально создавались для эпитаксии неорганических ковалентно-связанных кристаллических пленок [23]. В самом общем виде взаимодействие описывается формулой [9]:

$$\gamma_s = \gamma^* + \gamma_d \cos \theta, \quad (1)$$

где  $\gamma_s$  — энергия поверхности подложки,  $\gamma^*$  — энергия интерфейса молекула-подложка,  $\gamma_d$  — энергия поверхности осажденного материала, энергия поверхности = поверхностное натяжение в более ранних источниках [23],  $\theta$  — контактный угол, образованный между

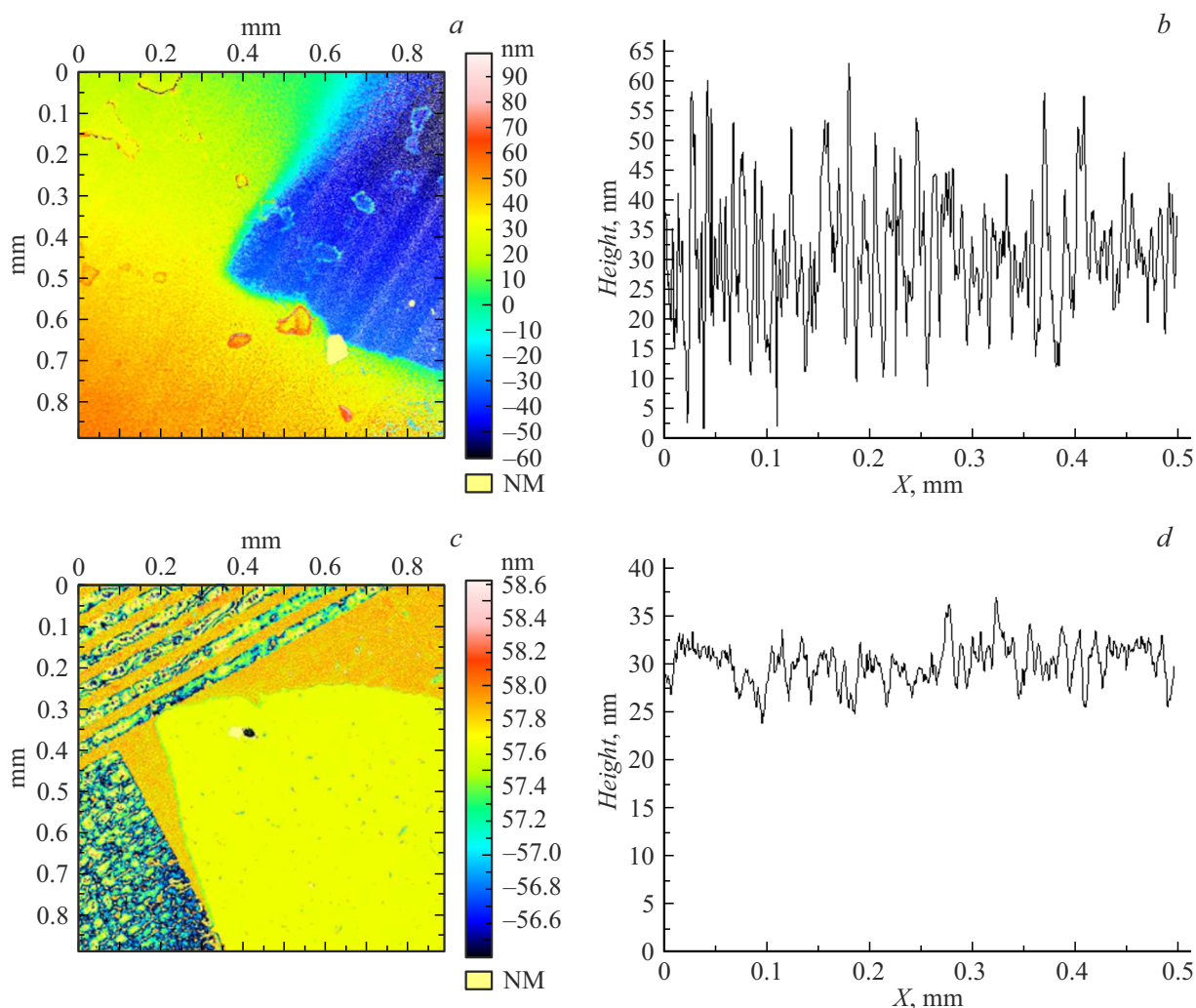
**Таблица 1.** Данные АСМ анализа рельефа поверхности пленок SubPc на кремнии. Расчет выполнен для кадров площадью  $9 \times 9\mu\text{m}$

$T_g, ^{\circ}\text{C}$	RMS, nm	$A/H^*$	$S/S_{\text{LF}}^{**}, \%$
$-35$	107.7	26	20
$-20$	43.9	10	8
0	52.8	13	23
20	16.8	5.2	0
40	7.0	3.8	0
70	9.7	3	0

Примечание.  $A/H^*$  — отношение амплитуды рельефа к номинальной толщине слоя SubPc  $H = 30\text{ nm}$ ;  $S/S_{\text{LF}}^{**}$  — доля площади подложки с низким уровнем заполнения материалом.

плоскостью подложки и касательной к зародышу в тройной линии.

Несмотря на низкую применимость к вакуумному росту молекулярных пленок, данная формула верно отражает принцип управления морфологией, для кардинальной смены механизма роста требуется изменить либо энергию поверхности подложки  $\gamma_s$ , либо осажденного материала  $\gamma_d$ , либо повлиять на их сродство  $\gamma^*$ .



**Рис. 3.** Измерение толщины и рельефа методом интерферометрии белого света WLI. Карты рельефа поверхностей пленок SubPc, изготовленных при  $T_g = -35^\circ\text{C}$  на поверхности кварца (a) и при  $T_g = 70^\circ\text{C}$  на поверхности подложек со встречно-штыревыми электродами (b). Площадки пониженного рельефа были затенены фиксаторами подложек при напылении; c, d — профили поверхностей соответствующих пленок.

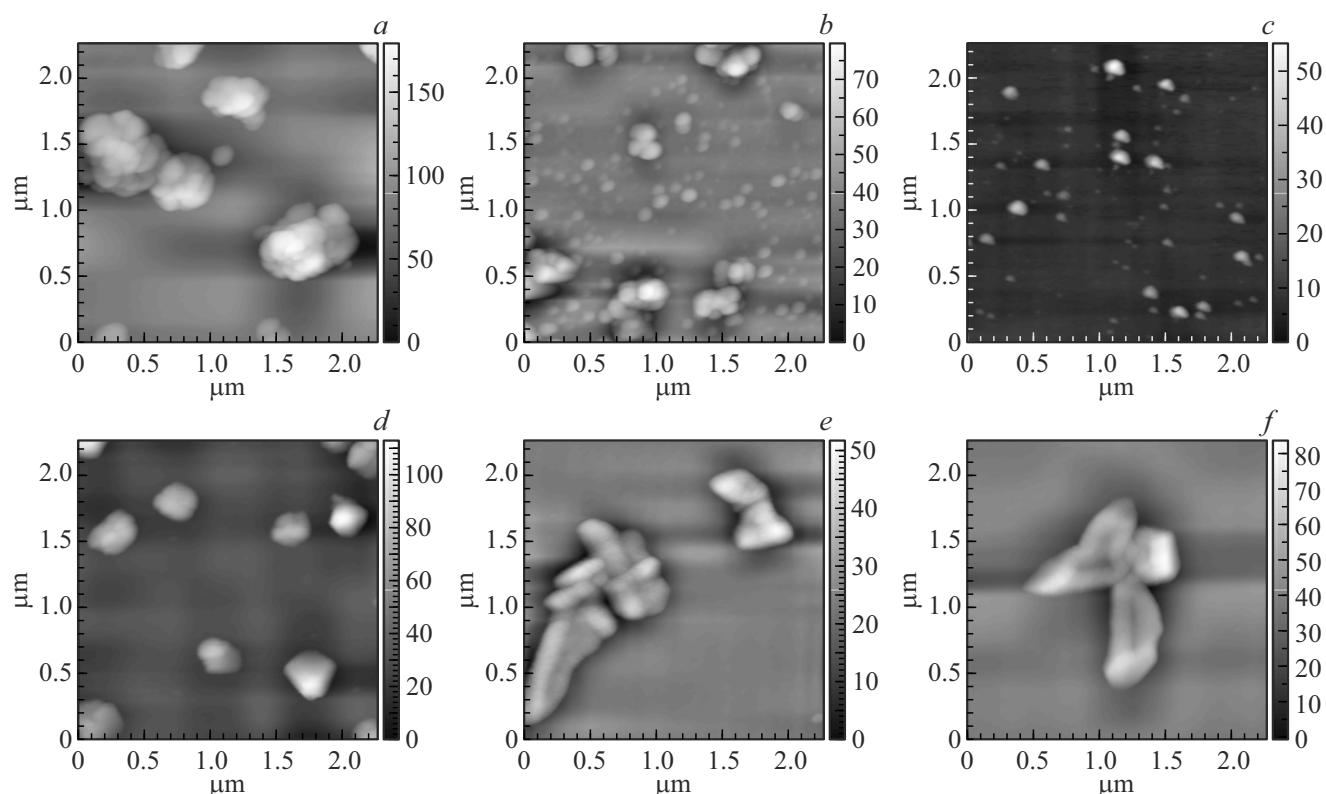
При этом выбранный для исследования узкий интервал  $T_g$  вдали от температуры сублимации SubPc ( $250^\circ\text{C}$ ) не предполагает достижения термодинамически равновесного роста.

Для органических кристаллических фаз, сформированных за счет ван-дер-ваальсовых сил, энергия взаимодействия молекул с поверхностью не всегда жестко детерминирована. Это связано с тем, что молекулы значительно больше по объему и имеют сложную форму, т.е. сами по себе анизотропны. Для них, и особенно их агрегатов, сродство к подложке может значительно изменяться в зависимости от ориентации относительно ростовой поверхности. В частности, молекула SubPc может быть представлена как трехсторонняя пирамидка с шириной основания  $11.9\text{ \AA}$  и высотой  $4.2\text{ \AA}$  а с учетом ван-дер-ваальсовых радиусов ( $\approx 1.5\text{ \AA}$ ) — около  $15$  и  $7\text{ \AA}$  соответственно. Максимальный линейный размер бина-

ного агрегата, согласно данным рентгеноструктурного анализа CCDC 2363922 [18], составит  $20.3\text{ \AA}$ . Молекулы фталоцианина и порфирина, родственные SubPc, на многих технических (специально не подготовленных) подложках предпочитают стоять „на цыпочках“, когда плоскости молекул ориентированы вертикально или же наклонены под некоторым углом к подложке [10,27]. SubPc не исключение, в дифрактограммах пленок наблюдают сигналы при  $20.7$  и  $22^\circ$ , отражения от плоскостей (221) и (122), где молекула наклонена относительно подложки на  $65.67$  и  $39.37^\circ$  соответственно [12]. Похожие углы  $45$  и  $74^\circ$  наклона молекул в пленках встречаются у фталоцианина цинка [11,27].

Сценарии роста слоев с ориентацией молекул Pc или SubPc параллельно подложке также известны, так бывает при осаждении молекул на поверхностно-активный слой, например Cu(111) [14,28] или CuI [13], т.е. за



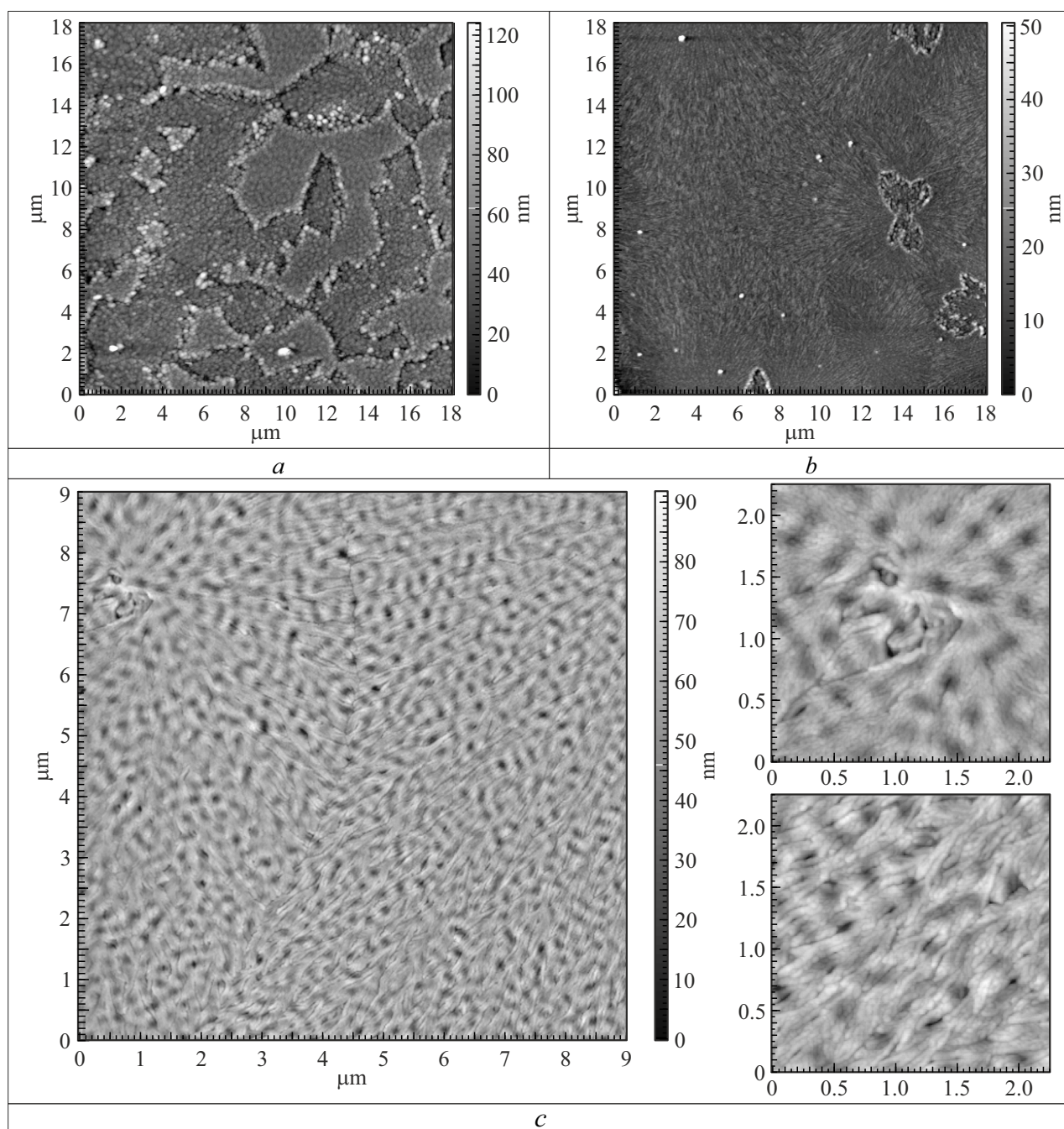


**Рис. 4.** АСМ ультратонких пленок SubPc, полученных путем осаждения 5 % массы субфталочианина хлорида бора, взятой для пленок с номинальной толщиной 30 nm, при температурах подложки: *a* —  $-35^{\circ}\text{C}$ , *b* —  $-20^{\circ}\text{C}$ , *c* —  $0^{\circ}\text{C}$ , *d* —  $20^{\circ}\text{C}$ , *e* —  $40^{\circ}\text{C}$ , *f* —  $70^{\circ}\text{C}$ .

счет увеличения  $\gamma_s$ . В случае осаждения на поверхность, например, монокристаллического металла сила взаимодействия молекула-поверхность такова, что от природы конусообразный макроцикл SubPc уплощается [14], шарообразные молекулы фуллерена  $\text{C}_{60}$  тоже подвержены трансформации [22]. Еще один вариант изменения ориентации молекул — это приложение мощного электрического поля в зоне осаждения [15]. Молекулы SubPc имеют постоянный электрический дипольный момент PDM (permanent dipole moment), направленный вертикально от условной плоскости макроцикла к атому хлора, величина которого оценивается в 5.5 D [29]. Ориентационное взаимодействие между полярными молекулами, так называемый диполь-дипольный эффект Кeesома наиболее сильный из трех классических типов ван-дер-ваальсовой связи. Соответственно он определяет и способ упаковки молекул в объеме кристалла и анизотропию тонких слоев [1]. PDM становится особенно важным при рассмотрении процессов поляризации и локальной трансформации молекулярных слоев при приложении потенциала в работающих устройствах. Поэтому в работе [15] молекулы при осаждении упаковываются в текстурированную пленку, ориентируясь параллельно подложке, а в рентгеновской дифрактограмме наблюдается характерный сигнал  $17.01^{\circ}$  отражения от плоскости (002). Похожий, но очень слабый сигнал, наблюдаем и

мы в дифрактограммах пленок SubPc, осажденных при  $-35^{\circ}\text{C}$ – $20^{\circ}\text{C}$  (рис. 6, *a*). Он указывает на то, что при пониженных температурах в зародышевых кристаллитах, сформированных на кремниевой пластине, молекулы расположены параллельно подложке (рис. 6, *b, c*). На плотность расположения зародышей ( $N_D$ ) и максимальную площадь граней кристаллов ( $\Sigma A_i$ ) наложены термодинамические ограничения [9]: чем меньше температура, тем выше плотность, но меньше предельный размер кристаллитов (рис. 2, 4, 5). Следует подчеркнуть, что в исследуемом температурном диапазоне не удастся установить прямое влияние какого-либо кинетического ограничения, например, длины диффузии [23] на сплошность и кристалличность слоя: даже при  $T_g - 35^{\circ}\text{C}$  время свободного нахождения молекул на поверхности ( $\tau_s$ ) оказывается достаточным для преодоления расстояния не менее 250 nm, из-за чего на подложке остаются незаполненные пробелы (рис. 2, табл. 1).

Как было сказано, в АСМ изображениях пленок  $-35^{\circ}\text{C}$ – $0^{\circ}\text{C}$  наблюдаются участки чистой подложки (рис. 2, *a–c*). После заполнения поверхности подложки островками SubPc рост новых кристаллов начинается от свободных граней зародыша, и направлен таким образом, чтобы по возможности избегать контакта с подложкой. В результате, островковая морфология пленок сохраняется на больших дистанциях от поверхности

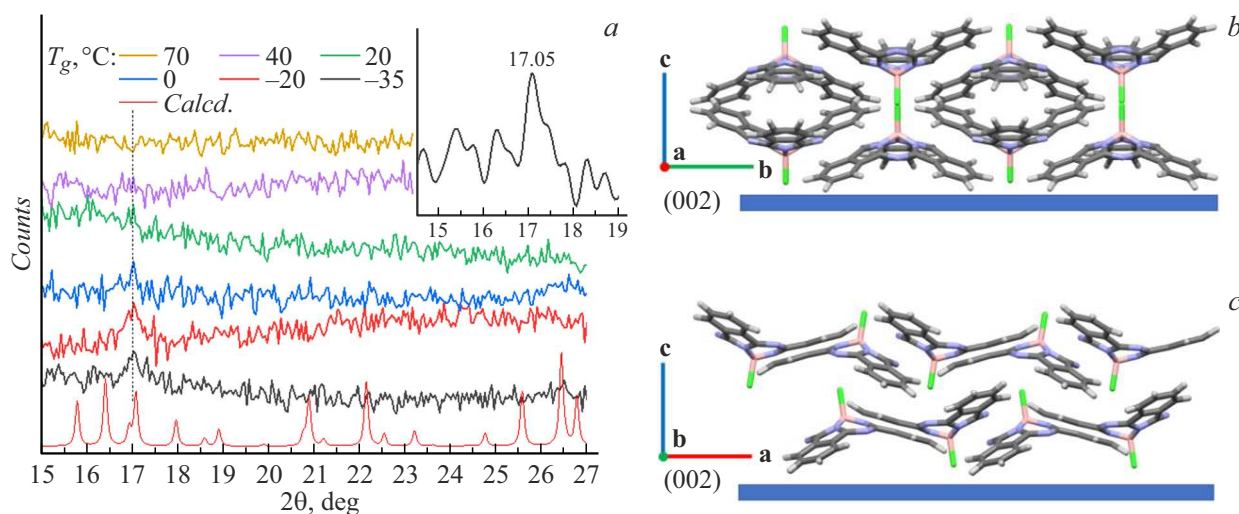


**Рис. 5.** АСМ изображения пленок SubPc с номинальной толщиной 30 нм, нанесенных при температурах подложки: *a* — 20 °С, *b* — 40 °С, *c* — 70 °С.

и обусловлена только силами межмолекулярного взаимодействия и термодинамическим контролем размера зерен [9].

При  $T_g = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  пленка имеет самое уникальное строение (рис. 2, *c*). Ее рельеф представляет собой высокие острова с отверстием в центре. В горизонтальном сечении многие из этих островов имеют форму треугольника Рело (ширина около  $1.7\text{ }\mu\text{m}$  у основания). Мы предполагаем, что такие структуры образованы в несколько этапов. На первом на центрах зародышеобразования до

некоторого термодинамически обусловленного предельного размера растут усеченные треугольные пирамиды, на подобие тех, которые показаны в ссылке [15]. Это они дают сигнал  $17.01^{\circ}$  в рентгенограммах, а значит молекулы в таких кристаллитах лежат параллельно подложке. На втором три сформированные боковые грани усеченной пирамиды достигают такой площади, что становятся наиболее активными центрами вторичного зародышеобразования, поэтому дальнейший рост кластеров идет от них вертикально вверх. Горизонтальная по-



**Рис. 6.** *a* — рентгеновские дифрактограммы пленок SubPc, осажденных на кремнии (100) при различных температурах в сравнении с рассчитанной (Calcd.) на основе данных рентгеноструктурного анализа CCDC 123269; на вставке — результат FFT-обработки дифрактограммы пленки при  $T_g = -35^\circ\text{C}$ ; *b, c* — упаковка молекул SubPc в кристаллах и ее ориентация относительно плоскости (002) в проекции векторов *bc* (*b*) и *ac* (*c*).

верхность зародыша остается незаполненной, поскольку менее привлекательна для агрегации молекул SubPc, и в середине острова получается отверстие. На третьем этапе адсорбированным на поверхность подложки и усеченных вершин пирамид молекулам не хватает времени свободного пробега  $\tau_s$ , чтобы добраться до вершины растущей треугольной колонны, и они налипают на ее бока, округляя сечение островков до треугольника Рело. Именно такая картина при  $0^\circ\text{C}$  натолкнула нас на мысль, что рост молекулярных кластеров SubPc, скорее всего, имеет приоритетные направления, зависящие от температуры. При низких температурах кластер преимущественно растет в направлении кристаллических осей *a* и *b*, формируя первой грань вдоль плоскости (002), которая и присоединяется к подложке (рис. 6, *b, c*). Рост вдоль оси *c*, т. е. в вертикальном направлении, сильно затруднен из-за сложной пирамидальной упаковки (рис. 6, *b, c*, рис. 7).

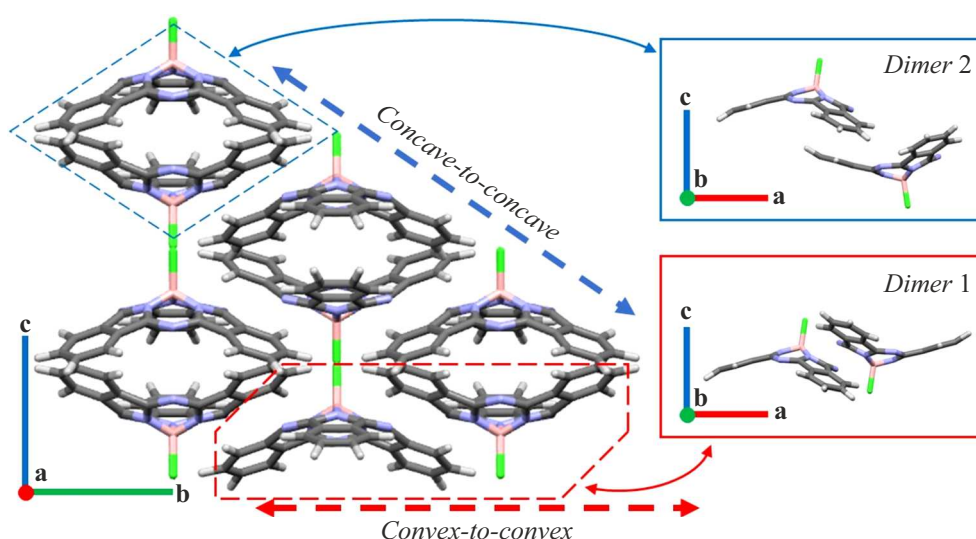
Как видно из рис. 7, молекулы SubPc в кристалле организованы попарно. В работе [30] были проведены квантово-химические расчеты энергий орбиталей и спектров поглощения в области *Q*-полосы для 12 возможных взаимных молекулярных ориентаций димеров SubPc, выделенных из кристаллической структуры, среди которых только пять оказались различимы по энергиям. Лишь один вариант, димер 1, с ориентацией типа „convex-to-convex“ дает батохромный сдвиг основной полосы поглощения относительно спектра мономера SubPc, а димер 2 с ориентацией „concave-to-concave“ наиболее стабилен с точки зрения энергии связи [30]. В разных трансляциях элементарной ячейки кристалла SubPc доля димеров 1 и 2 типа будет отличаться. Для наглядности на рис. 7 оси агрегатов из димеров „convex-to-convex“ и „concave-to-concave“ типа помечены синей и

красной линиями соответственно. Тогда образующиеся при низких  $T_g$  кристаллы преимущественно содержат димеры 1, а соотношение димеров 1 и 2 контролируется термодинамически.

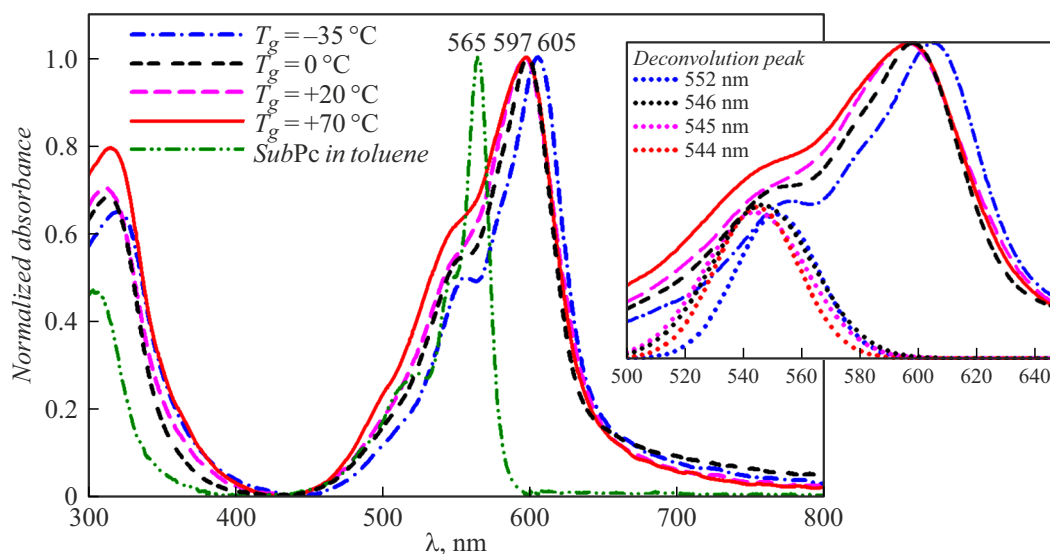
Электронные спектры поглощения, приведенные на рис. 8, подтверждают это предположение. В органических растворителях молекулы SubPc не склонны к агрегации [1], поэтому приведенный спектр в толуоле характеризует поглощение света мономерными молекулами. Он содержит две полосы — *B*-полосу с максимумом 305 nm и *Q*-полосу с максимумом 565 nm, отвечающие за электронные переходы между молекулярными орбиталями ВЗМО-1 → НСМО и ВЗМО → НСМО (высшая занятая и низшая свободная молекулярные орбитали) [1,31]. Поскольку молекула SubPc изогнута и имеет низкую симметрию [1], расчетные ВЗМО для резонансных  $\pi$ -сопряженных систем, т. е. молекулярные орбитали  $2a_1$  и  $2a_2$ , не идентичны по энергии [31]. *Q*-полоса содержит два пика поглощения (рис. 8), соответствующих электронным переходам с этих орбиталей на общую НСМО:  $2a_1 \rightarrow 1e^*$  дает основной максимум,  $2a_2 \rightarrow 1e^*$  в спектре имеет вид коротковолнового плеча [31].

Пики поглощения в спектрах пленок SubPc (рис. 8) относительно раствора в толуоле сдвинуты батохромно на 30–40 nm, что соответствует большей доле димеров 1. Этот сдвиг больше на 8 nm у пленки, осажденной при  $-35^\circ\text{C}$ , относительно спектров пленок, осажденных при  $20^\circ\text{C}$ . При  $T_g = 70^\circ\text{C}$  максимум *Q*-полосы не сдвинут относительно  $T_g = 20^\circ\text{C}$ , но интенсивность поглощения на длине волны короче 550 nm заметно выше. Интенсивность на длине волны 550 nm в спектре пленки, осажденной при  $0^\circ\text{C}$ , несколько ниже, чем при  $20^\circ\text{C}$ , но выше, чем при  $-35^\circ\text{C}$ , а основной пик сохраняет





**Рис. 7.** Положение молекул внутри кристаллита SubPc в проекции векторов **cb**, смоделированное на основе данных рентгеноструктурного анализа CCDC 123269. Схема упаковки не противоречит обновленным Зигельштайном и соавт. рентгеноструктурным данным CCDC 2363922 [18]. На выносках показано взаимное расположение молекул в димерных агрегатах 1 и 2 типа в проекции векторов **ac**.



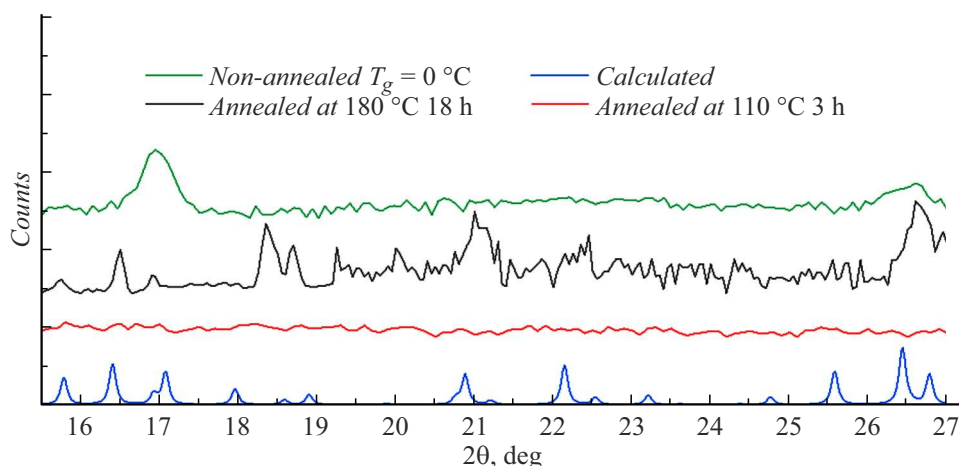
**Рис. 8.** Электронные спектры поглощения пленок SubPc на прозрачной кварцевой подложке, осажденных при разной температуре, в сравнении со спектром молекул в растворе толуола. На вставке — уточненное с помощью деконволюции положение субмаксимума поглощения при 550 nm. Спектры нормированы на главный максимум *Q*-полосы ( $\lambda = 597 - 605$  nm для пленок,  $\lambda = 565$  nm для раствора).

свое положение как при 20 °C – 70 °C. Помимо постепенного роста интенсивности, деконволюция спектров выявила гипсохромный сдвиг субмаксимума при 550 nm с повышением  $T_g$ . Согласно квантово-химическим расчетам [30], он отвечает за переход на „третье  $\pi \rightarrow \pi^*$  возбужденное состояние“ у димеров SubPc. Это связано с тем, что, во-первых, уменьшается доля димеров 1, и во-вторых, понижается кристалличность пленок (рис. 6). Аналогичный  $T_g = -35$  °C батохромный сдвиг был получен в работе [21] после длительного отжига пленки

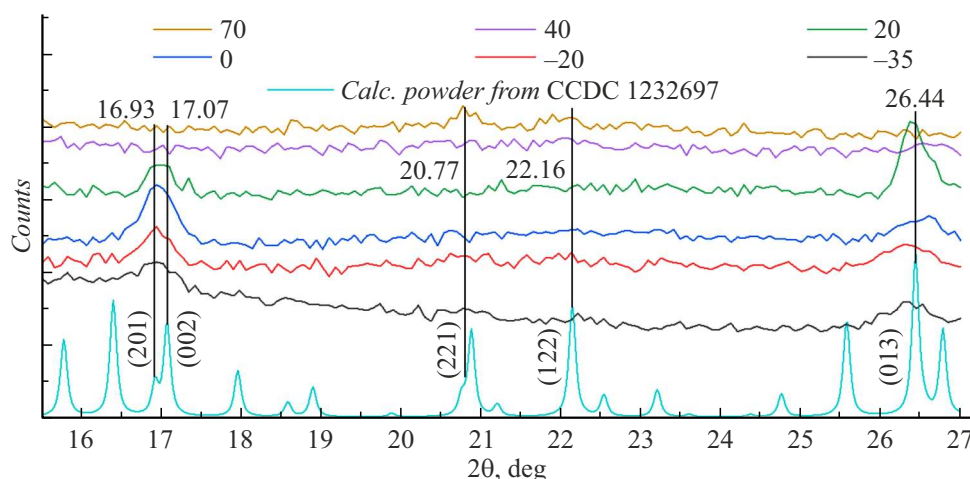
SubPc при 100 °C, осажденной при комнатной температуре (RT). Авторы зафиксировали схожую картину реорганизации рельефа и появления аналогичного сигнала отражения кристаллической плоскости (002) при 17.09°. Увеличение температуры отжига приведет к еще большему росту кристалличности, появлению и других пиков отражения, согласующихся с дифрактограммой исходного порошка SubPc (рис. 9, 10).

При 70 °C пленка становится минимально шероховатой, состоит из протяженных волокон, стремящихся





**Рис. 9.** Рентгеновские дифрактограммы 100 nm пленок SubPc после отжига, изначально осажденных на кремниевую пластину при  $T_g = 20^\circ\text{C}$ , в сравнении с расчетной дифрактограммой и образцом, выращенным при  $T_g = 0^\circ\text{C}$  (рис. 10).



**Рис. 10.** Рентгеновские дифрактограммы пленок SubPc, осажденных на кремний (100) при различных температурах, сравнение с расчетной порошковой дифрактограммой. Номинальная толщина, измеренная методом рентгеновской рефлектометрии и WLI, составляет 100 nm.

от точки начала роста (рис. 2, *f*). Подобные структуры пленок SubPc были исследованы в работе [16], где авторы заключили, что они формируются через стадию стопочной агрегации в одномерные массивы и последующего их срастания в крупные сети. Отмечено [16], что такие структуры обладают анизотропией дрейфовой подвижности носителей заряда в зависимости от того, вдоль или перпендикулярно поверхности слоя приложено электрическое поле. Пленки не состоят из стопочных массивов полностью, поскольку к одномерным структурам возможно присоединение в боковом направлении. В противном случае для структур, состоящих только из стопочных агрегатов SubPc, предсказан гипсохромный сдвиг  $Q$ -полосы относительно ее положения в спектре мономеров [30], чего в реальном спектре пленки при  $T_g = 70^\circ\text{C}$  не наблюдается (рис. 8). Авторы [30] считают вывод о стопочной организации пленок SubPc,

сделанный в работе [16], полностью ошибочным, и предполагают, что одномерные массивы на самом деле состоят из димеров 1. Однако, как было сказано выше, димер 2 теоретически более стабилен, чем димер 1. Структурная организация одномерных массивов, образующихся при осаждении SubPc на нагретую подложку, остается предметом научной дискуссии.

Ожидается, что пленки, осажденные при  $T_g = 40^\circ\text{C}$  и  $70^\circ\text{C}$ , не имеют дальнего порядка рентгеновской дифракции (рис. 6, *a*). Для проверки мы в таком же процессе нанесли пленки SubPc толщиной 100 nm, т.е. более контрастные, на кремний и измерили их рентгеновские дифрактограммы (рис. 10). В них кристалличность также пропадает при  $T_g$  выше  $20^\circ\text{C}$ . Образование аморфных сплошных и нерельефных пленок является признаком падения силы межмолекулярного взаимодействия, а значит, согласно формуле (1), росту сродства к подложке.

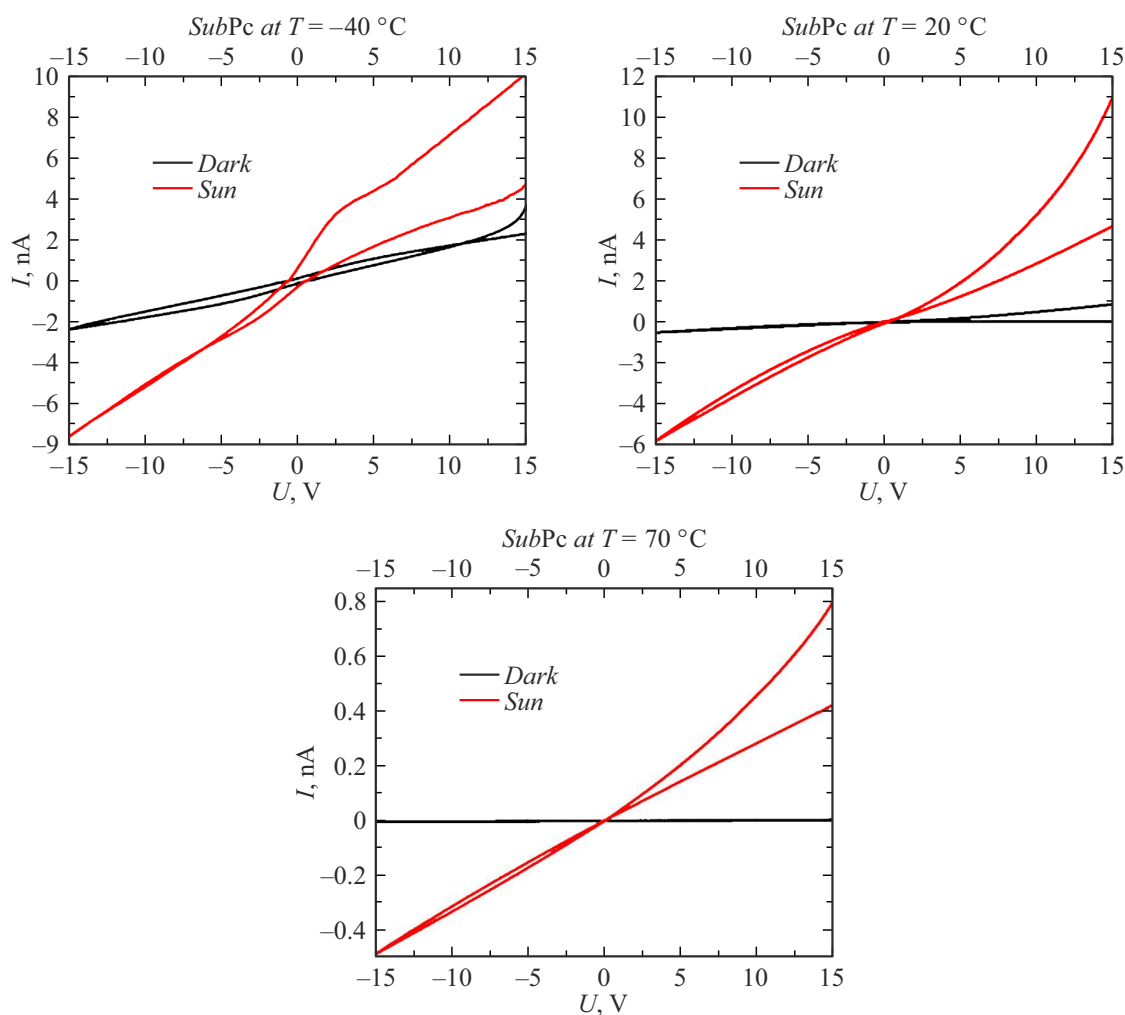
**Таблица 2.** Проводимость и фотоотклик пленок SubPc в латеральном направлении между Au-электродами

$T_g, ^\circ\text{C}$		$\sigma, \text{S/m}$	$J_{\text{Sun}}/J_{\text{dark}}$
-35	Темнота	$2.30 \cdot 10^{-7}$	2.2
	Свет	$6.95 \cdot 10^{-7}$	
+20	Темнота	$4.44 \cdot 10^{-8}$	10.6
	Свет	$4.62 \cdot 10^{-7}$	
+70	Темнота	$3.66 \cdot 10^{-10}$	122
	Свет	$4.57 \cdot 10^{-8}$	

Примечание.  $\sigma$  — удельная проводимость пленок;  $J_{\text{Sun}}/J_{\text{dark}}$  — отношение плотности тока при симулированном солнечном светом и в темноте при +12 В, далее — фотоотклик.

Однако приведенные в работах [9,23] термодинамические и кинетические уравнения не предполагают смены

механизма роста, поскольку в таком узком интервале температур энергии осаждаемых молекул  $\gamma_d$  и поверхности подложки  $\gamma_s$  меняются незначительно, а скорость осаждения не менялась. Кардинальная смена картины роста, которая маловероятна в данных граничных условиях, вероятнее всего была достигнута. С учетом данных оптических спектров (рис. 8) и дифрактограмм пленок (рис. 6, 10), становится понятно, что в формировании аморфных пленок при  $T_g$  выше  $40^\circ\text{C}$  вместо мономеров SubPc участвует другая частица с другим значением  $\gamma_d$  и сродством к поверхности подложки  $\gamma_s^*$ , обладающая достаточным  $\gamma_s$ , вероятнее всего, наиболее стабильный димерный агрегат 2 типа [30] (рис. 7). Тогда его длина диффузии [23] будет определяться температурой подложки (т.е. кинетически). Случаи участия в ростовых процессах подвижных димерных и тримерных частиц уже встречались при осаждении неорганических пленок, например, золота [23], но вопрос разного сродства к подложке этих частиц не рассматривался.



**Рис. 11.** Вольт-амперные характеристики 30 nm пленок SubPc в ячейках Au/SubPc/Au со встречно-штыревыми электродами. Разность кривых прямого и обратного хода измерения объясняется захватом и высвобождением носителей заряда ловушками. Как и для фталоцианинов, гистерезис уменьшается с ростом  $T_g$ , т.е. с уменьшением количества ловушек [32].

Таблица 3. Фотоэлектрические характеристики многослойных ячеек с донорным слоем SubPc

$T_g$	Буфер	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$J_{dark}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{oc}$ , V	$S$	$RR$	$FF$	$\eta$ , %
–35 °C	CuI	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$7.2 \cdot 10^{-2}$	0.37	31	7	0.18	$8.9 \cdot 10^{-4}$
	MoO <sub>3</sub>	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	0.6	13	0.2	0.17	$1.1 \cdot 10^{-4}$
	ITO	$9.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	0.13	2	1	0.43	$5.1 \cdot 10^{-5}$
0 °C	CuI	3.2	14.1	0.49	8697	13 615	0.21	0.33
	MoO <sub>3</sub>	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-1}$	0.38	1427	344	0.45	0.0065
	ITO	2.3	7.7	0.3	26 009	9253	0.34	0.24
20 °C	CuI	10	9.2	0.48	845	400	0.3	1.43
	MoO <sub>3</sub>	2.7	3.6	0.5	5367	1440	0.17	0.24
	ITO	14.4	234	0.16	643	2127	0.32	0.75
70 °C	CuI	$7.8 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-4}$	0.53	16	0.2	0.19	$7.7 \cdot 10^{-4}$
	MoO <sub>3</sub>	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$	0.64	62	0.5	0.17	$7.5 \cdot 10^{-4}$
	ITO	2	38	0.3	2709	4868	0.27	0.11

Примечание.  $J_{sc}$  — плотность тока при напряжении 0 В при освещении солнечным светом;  $J_{dark}$  — плотность тока при напряжении +1 В в темноте;  $U_{oc}$  — напряжение, при котором генерируемый фототок был полностью скомпенсирован и равен нулю;  $S$  — фотоотклик, вычисляемый как отношение проводимости при освещении к проводимости в темноте при напряжении –1 В;  $RR$  — выпрямление, вычисляемое как отношение проводимости в темноте при +1 и –1 В.

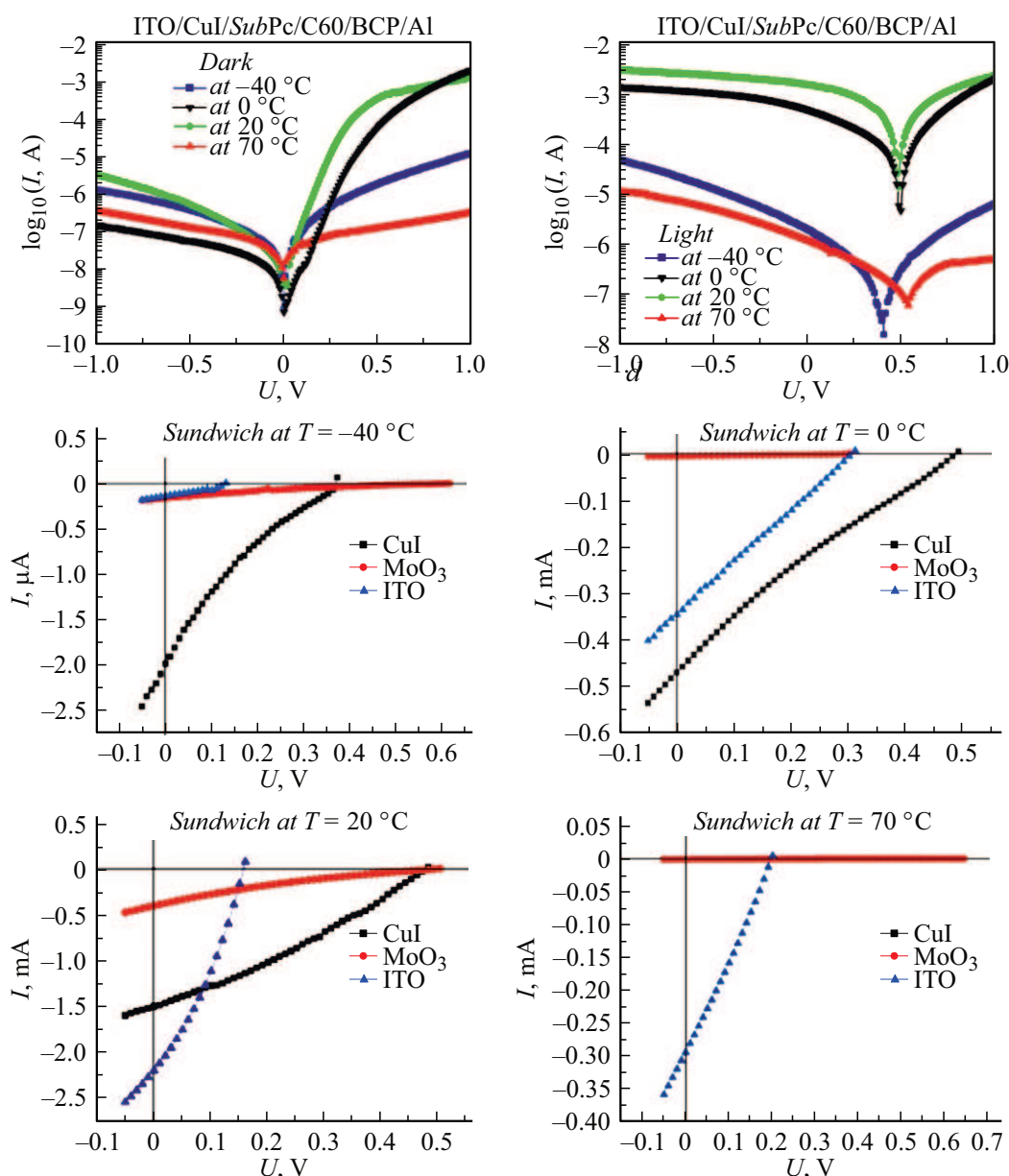
При промежуточных значениях  $T_g = 20^\circ\text{C}–40^\circ\text{C}$  растут сплошные пленки, но с островками (рис. 2, *d, e*). Скорее всего, при этих температурах в формировании пленок одновременно участвуют две частицы — мономерная молекула SubPc (островковый рост) и ее димер типа „concave-to-concave“ (послойный рост). Площадки, где подслои расположенных параллельно подложке молекул SubPc все еще образуется, можно наблюдать на изображениях АСМ (рис. 2, *d, e*) при 20 °C и 40 °C в виде областей с приподнятыми границами, что связано с более благоприятными условиями роста на боковых гранях кристаллов (как при 0 °C).

Разная пропорция между молекулярно-упорядоченными доменами с быстрым транспортом заряда и количеством/шириной границ между ними, лимитирующими перенос заряда, неизбежно влечет за собой различия в (фото-) проводимости пленок SubPc. Мы взяли три ключевые температуры  $T_g$  — –35 °C, 20 °C и 70 °C, отражающие три типа морфологии, для оценки удельной проводимости  $\sigma$ , [S/m], слоя SubPc вдоль подложки (горизонтально) между золотыми электродами встречно-штыревой геометрии, разделенными зазором в 30  $\mu\text{m}$ . Очевидно, что измерение горизонтальной проводимости для  $T_g = 0^\circ\text{C}$ , несмотря на интересную структуру, нецелесообразно — островки имеют практически нулевой взаимный контакт. Плотность латерального тока измерялась в атмосфере аргона в темноте и при освещении симулированным солнечным светом мощностью 100 mW/cm<sup>2</sup>.

Из табл. 2 видно, что темновая латеральная проводимость  $\sigma$  падает с повышением  $T_g$  на три порядка;

фотоотклик при этом растет за счет ее падения, а не роста фотопроводимости. Возможной причиной такого поведения можно считать изменение концентрации ловушек носителей заряда [32]. Очевидно, в роли ловушек и рекомбинационных центров в пленках SubPc выступают в том числе и межзеренные границы. Заполнение и высвобождение ловушек влияет и на размах гистерезиса в вольт-амперных характеристиках ячеек Au/SubPc/Au (рис. 11), чем ниже  $T_g$ , тем он шире. Повышение фотоотклика в колончатых агрегатах субфталогцианинов ранее уже замечали [1].

Чтобы продемонстрировать роль морфологии слоя SubPc в работе тонкопленочных фотоактивных устройств, были изготовлены многослойные структуры ITO/Буфер/SubPc(14\* nm)/C<sub>60</sub>(40 nm)/BCP(8 nm)/Al(80 nm), где буфер — MoO<sub>3</sub>, CuI, либо отсутствует (рис. 1). Ультратонкий буферный слой должен выравнять работу выхода прозрачного электрода ITO и уровень ВЗМО молекулярного фотоабсорбера, тем самым повышая ЭДС холостого хода  $U_{oc}$  [4,12,17,20]. Только SubPc мы осаждали при различных температурах  $T_g$ , все остальные компоненты при RT. Знак (\*) у толщины SubPc служит напоминанием о том, что это значение является чисто номинальным с учетом рельефа пленок (рис. 2, табл. 1). При RT данная толщина считалась бы оптимальной [24], но это не распространяется на пленки, полученные при других  $T_g$  [12] или скоростях осаждения [8]. Диапазон напряжений при измерении вольт-амперных характеристик был в пределах (+1)–(–1) В, чтобы гарантировано преодолеть пороговое напряжение открытия диода, но избежать деградации структуры пле-



**Рис. 12.** Вольт-амперные характеристики многослойных структур с донорным слоем SubPc в темноте (a), при освещении симулированным солнечным светом (b), выделенные участки BAX в IV квадранте при освещении (c–f).

нок SubPc. В режиме фотовольтаической ячейки КПД получился невысоким, лучшее значение 1.43 % получено при  $T_g = 20^\circ C$ , ближе всего к RT (табл. 3), против 1.55 % и 1.82 % у известных родственных по структуре прототипов ячеек [12,24]. С учетом высокой вариативности морфологии пленок отклонение  $T_g$  от RT всего на  $5^\circ C$  может быть достаточно, чтобы толщина осажденного слоя SubPc вышла за диапазон оптимальной, поскольку длина диффузии экситона  $L_D$  и подвижность носителей заряда  $\mu$  сильно зависят от морфологии слоя SubPc [15,16]. Это может объяснить, почему у авторов работы [17] мог возникнуть дрейф эффективности ячеек, в которых SubPc осаждали при  $150^\circ C$ .

В режиме фотодиода наилучшие характеристики  $RR = 9.2 \cdot 10^3$  и  $S = 2.6 \cdot 10^4$  достигнуты в образцах, где SubPc нанесен при  $T_g = 0^\circ C$  на ITO без подслоя CuI или MoO<sub>3</sub>. Это нельзя списать на вклад сети параллельно включенных микроскопических ячеек ITO/C<sub>60</sub>/BCP/Al (т.е. ток течет помимо SubPc), поскольку площадь пробелов в пленках SubPc, полученных при  $T_g = -35^\circ C$  и  $0^\circ C$  должна быть примерно одинакова (рис. 2, a, c, табл. 1). Скорее, удачная морфология колончатых кристаллических доменов SubPc приводит к увеличению  $\mu$  и  $L_D$  в перпендикулярном подложке направлении. Дрейфовая подвижность  $\mu$  в зависимости от направления может отличаться на три порядка [16], а  $L_D$  достигать



95 nm в кристаллических пленках SubPc [15], что приблизительно соответствует высоте колончатых структур, формирующихся при  $T_g = 0^\circ\text{C}$ . Вольт-амперные характеристики многослойных ячеек приведены на рис. 12. Как и ожидалось, внедрение анодного буфера  $\text{MoO}_3$  повысило  $U_{oc}$ , однако влияние на прочие фотоэлектрические характеристики было неоднозначным.

Применение  $\text{CuI}$  в качестве буферного слоя оправдано для  $T_g < RT$ , где пленки формируются мономерами SubPc. Как известно, буфер обладает ориентирующим действием на фталоцианиновые молекулы, способствуя их осаждению параллельно подложке [13]. В диапазоне  $T_g$ , где активной формирующей слой частицей является димерный агрегат, применение буфера, наоборот, приводит к значительному падению фототока и всех зависимых от него характеристик фотодиода (табл. 3). Внедрение слоя  $\text{MoO}_3$  привело к росту последовательного сопротивления, из-за чего темновой ток  $J_{dark}$  по сравнению с  $\text{CuI}$  заметно ниже. Только при  $T_g = 20^\circ\text{C}$  его внедрение в ячейку привело к росту фотоотклика в 9 раз относительно ИТО, во всех остальных случаях его применение не оправдало ожиданий (табл. 3).

## Выводы

Тонкие слои низкомолекулярного полупроводника субфталоцианина хлорида бора SubPc получались в PVD-процессе при разных температурах роста  $T_g$  в диапазоне  $-35^\circ\text{C} - +70^\circ\text{C}$ . Впервые показано, что выбор  $T_g$  в достаточно узком диапазоне позволяет плавно изменять морфологию слоя SubPc от островковой на охлажденной ниже  $0^\circ\text{C}$  подложке до сплошной и однородной — на подогретой до  $T_g = 70^\circ\text{C}$ . Это становится возможным потому, что в ростовом процессе, по всей видимости, участвуют две частицы SubPc — мономер и димер, который может сам по себе быть подвижен уже вблизи  $20^\circ\text{C}$  (RT). В диапазоне  $20^\circ\text{C} < T_g < 70^\circ\text{C}$  морфология пленок представляет собой результат совместного осаждения мономера и димера, причем доля димеров и длина диффузии контролируется термодинамически и кинетически соответственно. По результатам измерений электронных спектров поглощения и рентгеновской дифракции, мономеры SubPc образуют „convex-to-convex“ агрегаты с ориентацией молекул параллельно подложке. На основе слоев SubPc в PVD-процессе были изготовлены многослойные диодные структуры с планарным молекулярным гетеропереходом ИТО/буфер/ $p$ -SubPc/ $n$ - $\text{C}_{60}$ /BCP/Al. Внедрение в качестве буфера слоя  $\text{MoO}_3$  не приводит к улучшению фотоэлектрических показателей этих структур, тогда как внедрение  $\text{CuI}$  в некоторых случаях может быть целесообразно. Лучшее темновое выпрямление и светочувствительность достигнуты для структур, где слой SubPc осажден при  $T_g = 0^\circ\text{C}$ .

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-23-00414).

## Благодарности

При проведении исследований было использовано оборудование ЦКП ИФМ РАН „Физика и технология микро- и наноструктур“.

Авторы благодарят к.ф.-м.н. П.А. Юнина за полезные дискуссии и проведение рентгеновских измерений и к.х.н. В.В. Травкина за общее техническое содействие.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] G. Lavarda, J. Labella, M.V. Martinez-Diaz, M.S. Rodriguez-Morgade, A. Osuka, T. Torres. *Chem. Soc. Rev.*, **51** (23), 9482 (2022). DOI: 10.1039/D2CS00280A
- [2] G. Akhtanova, H.P. Parkhomenko, N. Asanov, A.I. Mostovyi, N. Schopp, M. Kaikanov, V.V. Brus. *Adv. Opt. Mater.*, **13** (24), 2501396 (2025). DOI: 10.1002/adom.202501396
- [3] E. Feltri, P. Mondelli, B. Petrović, F.M. Ferrarese, A. Sharova, G. Stojanović, A. Luzio, M. Caironi. *Adv. Sci.*, **11** (41), (2024). DOI: 10.1002/advs.202404658
- [4] G.L. Pakhomov, V.V. Travkin, P.A. Stuzhin. In *Recent Advances in Boron-Containing Materials* (IntechOpen, 2020), DOI: 10.5772/intechopen.90292
- [5] G.A. Nowsherwan, Q. Ali, U.F. Ali, M. Ahmad, M. Khan, S.S. Hussain. *Organics*, **5** (4), 520 (2024). DOI: 10.3390/org5040028
- [6] J. Bisquert. *J. Phys. Chem. Lett.*, **3** (11), 1515 (2012). DOI: 10.1021/jz300600j
- [7] A.I. Koptyaev, V.V. Travkin, P.A. Yunin, K.M. Gordeev, G.L. Pakhomov. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **36** (17), 1053 (2025). DOI: 10.1007/s10854-025-15073-7
- [8] C.-F. Lin, S.-W. Liu, C.-C. Lee, J.-C. Hunag, W.-C. Su, T.-L. Chiu, C.-T. Chen, J.-H. Lee. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **103**, 69 (2012). DOI: 10.1016/j.solmat.2012.04.005
- [9] R.R. Cranston, B.H. Lessard. *RSC Adv.*, **11** (35), 21716 (2021). DOI: 10.1039/D1RA03853B
- [10] O. Koifman, A. Koptyaev, V. Travkin, P. Yunin, N. Somov, D. Masterov, G. Pakhomov. *Colloids Interfaces*, **6** (4), 77 (2022). DOI: 10.3390/colloids6040077
- [11] Z.J. Comeau, R.R. Cranston, H.R. Lamontagne, C.S. Harris, A.J. Shuhendler, B.H. Lessard. *Commun. Chem.*, **5** (1), 178 (2022). DOI: 10.1038/s42004-022-00797-y
- [12] C.-T. Chou, W.-L. Tang, Y. Tai, C.-H. Lin, C.-H.J. Liu, L.-C. Chen, K.-H. Chen. *Thin Solid Films*, **520** (6), 2289 (2012). DOI: 10.1016/j.tsf.2011.09.062
- [13] M. Li, W.-H. Li, Y.-J. Hu, J. Leng, W.-M. Tian, C.-Y. Zhao, J.-X. Liu, R.-R. Cui, S.-Y. Jin, C.-H. Cheng, S.-L. Cong. *Chin. J. Chem. Phys.*, **35** (6), 900 (2022). DOI: 10.1063/1674-0068/cjcp2103052
- [14] S.S. Hariviyasi, O.T. Hofmann, N. Ilyas, O.L.A. Monti, E. Zojer. *J. Phys. Chem. C*, **122** (26), 14621 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b03675

- [15] J. Wang, P. Yang, X. Zhao, L. Yang. *Thin Solid Films*, **636**, 527 (2017). DOI: 10.1016/j.tsf.2017.07.001
- [16] S. Kalia, A. Mahajan, C.G. Ghansyam, A.K. Debnath, V. Saxena, D.K. Aswal, R.K. Bedi. *J. Appl. Phys.*, **121** (9), 095501 (2017). DOI: 10.1063/1.4977695
- [17] Y.H. Son, G.W. Kim, W.S. Jeon, R. Pode, J.H. Kwon. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **565** (1), 8 (2012). DOI: 10.1080/15421406.2012.690976
- [18] R. Zigelstein, A.J. Lough, T.P. Bender. *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.*, **80** (10), 658 (2024). DOI: 10.1107/S2053229624006934
- [19] G.L. Pakhomov, V.V. Travkin, A.N. Tropanova, A.I. Mashin, A.A. Logunov. *Nanotechnol. Russ.*, **9** (1–2), 77 (2014). DOI: 10.1134/S199507801401011X
- [20] P.A. Yunin, V.V. Travkin, Y.I. Sachkov, A.I. Koptyaev, P.A. Stuzhin, G.L. Pakhomov. *Appl. Surf. Sci.*, **512**, 145645 (2020). DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145645
- [21] C.C. Mattheus, W. Michaelis, C. Kelting, W.S. Durfee, D. Wöhrle, D. Schlettwein. *Synth. Met.*, **146** (3), 335 (2004). DOI: 10.1016/j.synthmet.2004.08.019
- [22] Н.Р. Галль, Е.В. Рут'ков, А.Я. Тонтегоде. *ФТП*, **39** (11), 1280 (2005). [N.R. Gall', E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Semiconductors*, **39** (11), 1280 (2005). DOI: 10.1134/1.2128450]
- [23] K. Reichelt. *Vacuum*, **38** (12), 1083 (1988). DOI: 10.1016/0042-207X(88)90004-8
- [24] J. Kim, S. Yim. *Appl. Phys. Lett.*, **99** (19), (2011). DOI: 10.1063/1.3660710
- [25] T. Mirabito, B. Huet, J.M. Redwing, D.W. Snyder. *ACS Omega*, **6** (31), 20598 (2021). DOI: 10.1021/acsomega.1c02758
- [26] S. Tabuchi, Y. Otsuka, M. Kanai, H. Tabata, T. Matsumoto, T. Kawai. *Org. Electron.*, **11** (5), 916 (2010). DOI: 10.1016/j.orgel.2010.02.011
- [27] G.L. Pakhomov, A.I. Koptyaev, P.A. Yunin, N.V. Somov, A.S. Semeikin, E.D. Rychikhina, P.A. Stuzhin. *Chem. Select*, **8** (45), e202303271 (2023). DOI: 10.1002/slct.202303271
- [28] M. Trelka, A. Medina, D. Écija, C. Urban, O. Gröning, R. Fasel, J.M. Gallego, C.G. Claessens, R. Otero, T. Torres, R. Miranda. *Chem. Commun.*, **47** (36), 9986 (2011). DOI: 10.1039/c1cc11658d
- [29] K.L. Sampson, X. Jiang, E. Bukuroshi, A. Dovijarski, H. Raboui, T.P. Bender, K.M. Kadish. *J. Phys. Chem. A*, **122** (18), 4414 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpca.8b02023
- [30] X. Chen, S. Zheng. *Org. Electron.*, **62**, 667 (2018). DOI: 10.1016/j.orgel.2018.07.005
- [31] J. Zhang, Y. Li, X. Jiang, Z. Wang, C. Yang. *Dyes Pigm.*, **170**, 107584 (2019). DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107584
- [32] V. Rani, A. Sharma, P. Kumar, B. Singh, S. Ghosh. *RSC Adv.*, **7** (86), 54911 (2017). DOI: 10.1039/C7RA08316E