

# Характеристики диодных структур на основе фуллерена на полимерных и стеклянных подложках

© В.В. Травкин<sup>†</sup>, Г.Л. Пахомов<sup>+</sup>, М.Н. Дроздов<sup>+</sup>, С.А. Королев<sup>+</sup>, А.И. Машин<sup>\*</sup>, А.А. Логунов<sup>\*</sup>

<sup>+</sup> Институт физики микроструктур Российской академии наук, 603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>\*</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 23 мая 2014 г. Принята к печати 15 июня 2014 г.)

В сэндвич-структурах Al/C<sub>60</sub>/ITO/подложка исследовано строение верхнего интерфейса Al/C<sub>60</sub> (Al — термически осажденный слой алюминия, C<sub>60</sub> — термически осажденный слой фуллерена, ITO — двойной оксид индия—олова, подложка — лавсан или стекло) методом времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (ToF-SIMS) с анализом по глубине. Исследование стимулировано обнаруженными особенностями фотовольтаического эффекта в фуллеренсодержащих сэндвич-структурах на стеклянных и полимерных подложках. Установлено, что химический состав верхнего интерфейса Al/C<sub>60</sub> на разных подложках неодинаков. Это приводит к различиям в параметрах фотопреобразования для более сложных тонкопленочных структур с молекулярным гетеропереходом.

## 1. Введение

Недавно [1] нами была обнаружена деградация диодных характеристик сэндвич-структур Al/C<sub>60</sub>/ITO при переходе от стеклянных подложек к лавсановым (PET). При этом, при введении ультратонкого интерфейсного слоя Alq<sub>3</sub> (трис-[8-гидрокси-хинолинато]алюминий) между термически осажденными на подложку слоями Al и C<sub>60</sub> изменялся знак фотовольтаического эффекта [1]. Таким образом, возник интерес к физико-химическим процессам, происходящим в молекулярных и металлических слоях при их последовательном осаждении на различные подложки, покрытые слоем прозрачного оксида индия—олова (ITO). Такой интерес связан в том числе с попытками получить достаточно эффективные фотовольтаические ячейки на основе низкомолекулярных полупроводников (organic photovoltaic cell, OPVC) на гибких носителях [2]. В отличие от OPVC на стеклянных основаниях [3,4] эта задача пока не решена. Цель данной работы — определение факторов, влияющих на фотоэлектрические параметры структур при смене подложки.

## 2. Эксперимент

Материалы и методы получения структур, условия фотоэлектрических измерений описаны в [1,2], для двух серий структур — на стеклянных и лавсановых подложках — они были абсолютно идентичны. Для измерений методом времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (ToF-SIMS) были изготовлены тестовые структуры Al/C<sub>60</sub>/ITO/подложка, в которых толщина слоев алюминия и фуллерена составляла 70–80 нм [1]. Методики и аппаратура, а также особенности послойного анализа методом ToF-SIMS многокомпонентных тонкопленочных молекулярных структур

подробно рассмотрены ранее [5,6]. Измерения проводились на установке ToF-SIMS5 фирмы IONTOF GmbH при начальном вакууме лучше, чем  $5 \cdot 10^{-8}$  Па, для структур Al/C<sub>60</sub>/ITO/подложка после длительного обезгаживания в загрузочной камере (остаточное давление  $< 5 \cdot 10^{-5}$  Па). В зондирующем пучке использовались ионы Bi<sub>3</sub><sup>+</sup> с энергией 25 кэВ, при токе пучка  $\sim 1$  пА и длительности импульса 1 нс. С разрешением по массам  $M/\Delta M > 10\,000$  регистрировались отрицательные вторичные ионы в диапазоне 1–1100 а.е.м. при послыном распылении структур с помощью ионов цезия с энергией 1 кэВ [5,6].

Поверхность подложек (ITO/стекло, ITO/лавсан) и последовательно осажденных на них молекулярных и металлических слоев, а также форма и глубина кратеров распыления ToF-SIMS изучались методами интерферометрии белого света (бесконтактный профилометр TalySurf CCI2000) и атомно-силовой микроскопии в полуконтактной моде (Протон-МИЭТ ССМ-2000), которые дополняли друг друга для разных полей обзора. Так, например, установлено, что средняя квадратичная шероховатость поверхности металла для структур Al/C<sub>60</sub>/ITO/PET значительно выше из-за неровности исходных лавсановых пластин.

## 3. Результаты и обсуждение

Был проанализирован большой массив исходных данных, полученных при послойном ToF-SIMS-анализе структур (Raw Data). На основании индивидуальных масс-спектров определены ионы (кластеры, молекулярные фрагменты и пр.), характерные для каждого компонента структуры. На рис. 1 показаны ToF-SIMS-профили выхода некоторых характеристических ионов начиная от поверхности структуры, т.е. слоя Al, и до середины слоя фуллерена. Распыление всегда проводилось вплоть до появления ионов, характерных для материала объемной

<sup>†</sup> E-mail: trav@ipmras.ru

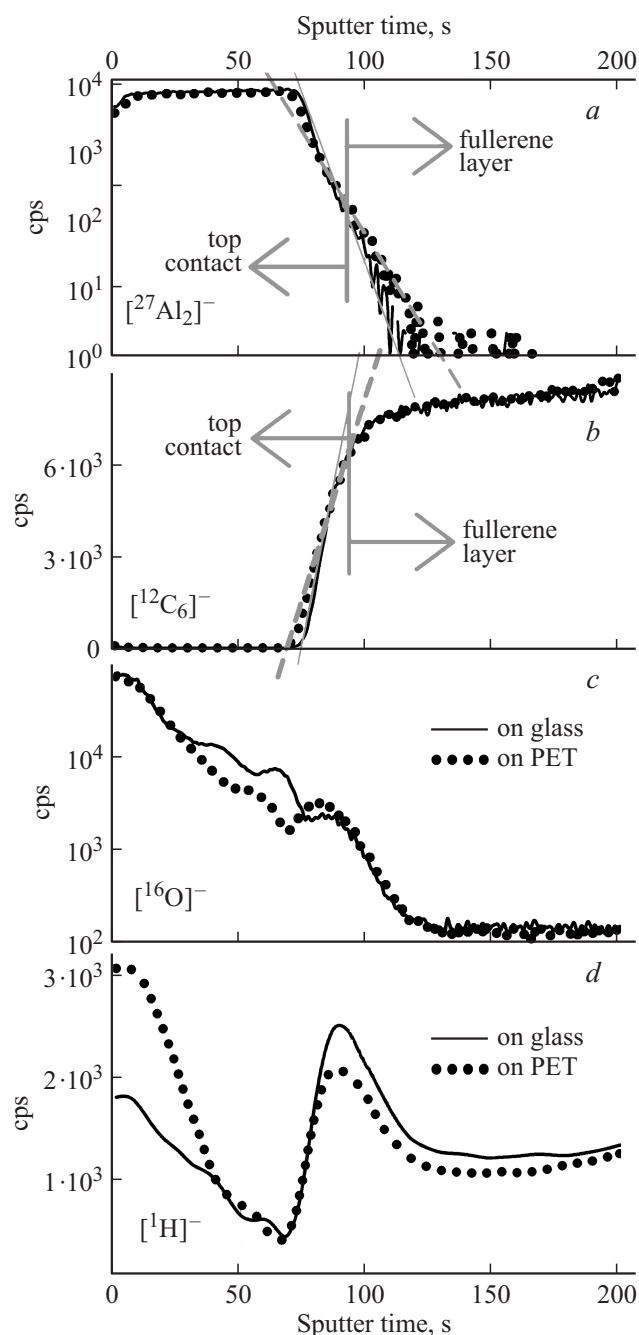


Рис. 1. ToF-SIMS профили для некоторых характеристических отрицательных вторичных ионов в области верхнего интерфейса Al/C<sub>60</sub>.

подложки, однако профили в области нижнего интерфейса C<sub>60</sub>/ITO менее информативны и здесь не приводятся. Положение слоев алюминия и фуллерена обозначено стрелками на рис. 1, *a, b*. Как хорошо видно из профилей вторичных алюминиевых, [Al<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, и углеродных, [C<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, отрицательных ионов, граница между верхним контактом и молекулярным слоем в структурах на PET-подложках более размыта (по углу наклона прямых в области перехода [3]) — рис. 1, *a, b*. Это объясняется большей

шероховатостью поверхности нижележащего слоя ITO на лавсане, которая определялась по данным интерферометрии и атомно-силовой микроскопии (см. выше).

Для структур на стекле в верхнем металлическом электроде, причем во внутренних его слоях, приближенных к границе с фуллереном, обнаружено большее содержание кислорода, чем в структурах на лавсане — рис. 1, *c*. Как следствие, выход других характерных кластерных ионов, таких как AlO<sup>-</sup>, AlOH<sup>-</sup>, также увеличивается. Это, очевидно, связано с диффузией кислородсодержащих соединений из объемной подложки (стекла), так как все остальные компоненты, условия получения и измерений для двух сравниваемых типов структур были строго одинаковы. Диффузия сквозная, поэтому содержание кислородсодержащих соединений в самом слое фуллерена незначительно. Для PET-подложек выход ионов кислорода несколько увеличивается на границе Al/C<sub>60</sub> (см. рис. 1, *c*) (чувствительность метода ToF-SIMS при послойном анализе по элементарным ионам находятся на уровне десятых долей ppm).

Несколько различается и примесный состав верхнего металлического электрода: например, в области верхнего интерфейса для структур на PET-подложке обнаружено большее содержание галогеноатомов и водорода (рис. 1, *d*). Таким образом, данные, полученные методом ToF-SIMS, указывают на то, что материал подложки, лавсан или стекло, может служить источником различного рода примесей, которые мигрируют через оксидный слой (ITO), далее через молекулярный слой (C<sub>60</sub>) и взаимодействуют с материалом верхнего электрода (Al). Ранее считалось, что слой фуллерена может предотвратить диффузию допантов (в частности йода) к верхнему электроду [4]. К сожалению, точно определить химическую природу мигрирующих через слой фуллерена примесей на основании данных ToF-SIMS затруднительно. Можно предположить, что в случае лавсановой подложки они содержат карбоксильную или гидроксильную группы (рис. 1, *d*). По-видимому, различия в строении примесных групп объясняют их различную проникающую способность в слой верхнего электрода.

Неоднородности химического состава в свою очередь приводят к различиям в фотоэлектрических характеристиках как простых сэндвич-структур типа Al/C<sub>60</sub>/ITO [1], так и, вследствие проницаемости молекулярных слоев сложных, многослойных структур, используемых в фотовольтаике [2,3]. Как известно, незамещенный фуллерен C<sub>60</sub> является наиболее плотным полупроводниковым слоем в структурах, получаемых методом термического испарения в вакууме [4], и если он не останавливает диффузию, то и вся структура, где толщины индивидуальных слоев гораздо меньше тех, что использовались для ToF-SIMS, будет проницаема (подтверждено дополнительными измерениями).

По методике, предложенной ранее [2], были изготовлены прототипы OPVC с планарным гетеропереходом SubPc/C<sub>60</sub> (SubPc — субфталоцианин хлорида бора, молекулярный полупроводник *p*-типа проводимости с

интенсивным оптическим поглощением в видимом диапазоне [2]) и буферными слоями на стеклянных и лавсановых подложках. Структура OPVC (без подложки) схематически изображена на рис. 2, а. В качестве нижнего буферного слоя использовался нафталоцианин ванадила NcVO, а в качестве верхнего барьерного слоя — Alq<sub>3</sub>, толщины слоев указаны на рис. 2, а. Вольт-амперные характеристики  $J(U)$ , измеренные в темноте и при воздействии белым светом, при комнатной температуре, в инертной атмосфере (аргон), сравниваются

Некоторые параметры фотопреобразования прототипов многослойных OPVC (см. схему на рис. 2, а) при плотности освещения 20 мВт/см<sup>2</sup>.

Подложка	Параметр				
	$J_{sc}$ , мА/см <sup>2</sup>	$U_{oc}$ , В	$R_p$ , кОм/см <sup>2</sup>	$R_s$ , кОм/см <sup>2</sup>	$FF$ , %
Стекло	0.11	0.51	2.3	14.6	17
PET	0.39	0.54	3.9	1.1	33

Примечание.  $FF$  — фактор заполнения ВАХ.

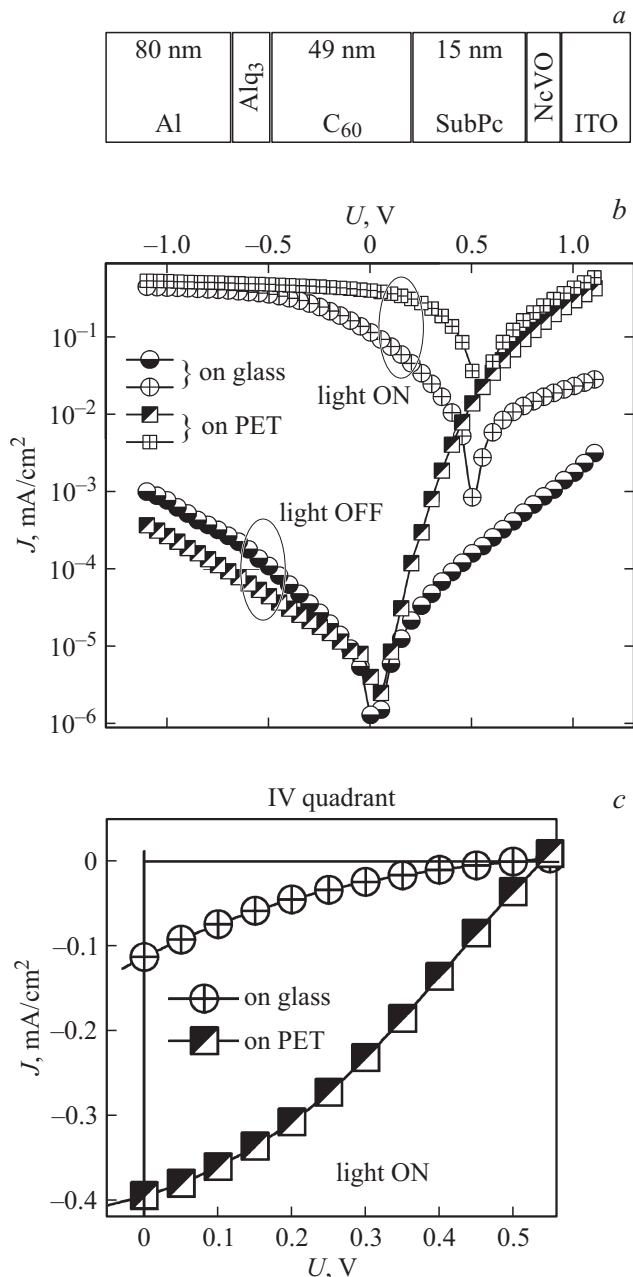


Рис. 2. а — схематическое изображение многослойной OPVC; б — ВАХ полученных прототипов OPVC на стекле и лавсане, в темноте и при освещении при комнатной температуре; в — IV квадрант ВАХ при освещении в линейных координатах.

на рис. 2, б. На рис. 2, в отдельно показан IV квадрант вольт-амперных характеристик (ВАХ) при освещении в линейных координатах, а некоторые параметры фотопреобразования, рассчитанные по стандартным уравнениям, приведены в таблице.

Увеличенная шероховатость подложек ИТО/PET и, следовательно, более развитый верхний интерфейс приводят как к увеличению эффективной площади гетероперехода в OPVC [3], так и, возможно, к перераспределению светового потока. В результате увеличивается ток короткого замыкания  $J_{sc}$  — см. таблицу и рис. 2, в. Так как образующая гетеропереход пара „донор/акцептор“ одна и та же (различается только материал подложки), то изменения э.д.с. холостого хода  $U_{oc}$  невелики [4]. В то же время из-за окисления верхнего электрода в OPVC на стекле последовательное сопротивление  $R_s$  выше почти на порядок (сопротивление шунта  $R_p$  несколько меньше). В итоге диодные характеристики образцов на ИТО/PET улучшаются (см. рис. 2, б), а в IV квадранте ВАХ при освещении отсутствует kink-эффект, характерный для OPVC на стекле (рис. 2, в). Без полученных нами данных ToF-SIMS это было бы неожиданным результатом, поскольку считается, что эффективность OPVC на полимерных подложках ниже, чем OPVC на стекле.

#### 4. Заключение

Таким образом, показано, что химический состав верхнего интерфейса в тонкопленочных молекулярных структурах на основе фуллерена зависит от материала подложки под слоем нижнего электрода (ИТО). Это приводит к изменению диодных характеристик [1] и объясняется миграцией примесей из подложки, приводящей в случае подложек ИТО/стекло к частичному окислению верхнего алюминиевого электрода. Применение гибких лавсановых подложек при изготовлении прототипов OPVC может улучшить их основные параметры фотопреобразования.

В работе использовано оборудование ЦКП „Физика и технологии микро- и наноструктур“ ИФМ РАН. Финансовая поддержка получена от РФФИ (грант № 12-02-01106-а) и в рамках программы № 8 президиума РАН.

## Список литературы

- [1] V.V. Travkin, G.L. Pakhomov, E.E. Terukova. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **589**, 154 (2014).
- [2] Г.Л. Пахомов, В.В. Травкин, А.Н. Тропанова, А.И. Машин, А.А. Логунов. *Рос. нанотехнол.*, **9**, 69 (2014).
- [3] N. Sai, R. Gearba, A. Dolocan, J.R. Tritsch, W.-L. Chan, J.R. Chelikowsky, K. Leung, X. Zhu. *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 2173 (2012).
- [4] Sh. Mizuta, M. Iyota, S. Tanaka, I. Hiromitsu. *Thin Sol. Films*, **520**, 5761 (2012).
- [5] G.L. Pakhomov, M.N. Drozdov, V.V. Travkin. *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 1946 (2010).
- [6] М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, Г.Л. Пахомов, В.В. Травкин, П.А. Юнин, В.Ф. Разумов. *Письма ЖТФ*, **39**, 45 (2013).

Редактор Л.В. Шаронова

## Characteristics of fullerene-based diode structures on polymer and glass substrates

V.V. Travkin<sup>+</sup>, G.L. Pakhomov<sup>+,\*</sup>, M.N. Drozdov<sup>+,\*</sup>, S.A. Korolev<sup>+</sup>, A.I. Mashin<sup>\*</sup>, A.A. Logunov<sup>\*</sup>

<sup>+</sup> Institute for Physics of Microstructures,  
Russian Academy of Sciences,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia

<sup>\*</sup> Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** Chemical structure of top interface in the Al/C<sub>60</sub>/ITO/substrate sandwich structures (here Al is a thermally deposited top aluminum layer, C<sub>60</sub> is a fullerene photoconductor, ITO is a double indium–tin oxide and substrate is polyethylene terephthalate or glass) was studied using time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) with depth profiling. This study is stimulated by recently found features of photovoltaic effect in fullerene-based structures on glass and polymer substrates. It is shown that chemical composition of the top interface Al/C<sub>60</sub> depends on the substrate material. This leads to differences in output photovoltaic parameters in rather sophisticated thin-film structures incorporating a molecular heterojunction.