

Тандемные фотовольтаические ячейки с композитным соединительным слоем

© В.В. Травкин*[¶], Г.Л. Пахомов*⁺, А.Ю. Лукьянов*, П.А. Стужин*

* Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

⁺ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

^{*} Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000 Иваново, Россия

(Получена 22 апреля 2015 г. Принята к печати 12 мая 2015 г.)

Изготовлены тандемные фотовольтаические ячейки, содержащие последовательно соединенные субъячейки состава „оксид–низкомолекулярный полупроводник–металл“. В качестве низкомолекулярных полупроводников использовались два красителя фталоцианинового ряда, SubPc и PcVO, металл — Al или Mg:Ag. Для соединения субъячеек применялся полупрозрачный композитный металл/оксидный слой Al/MoO_x. Дополнительно слой оксида молибдена MoO_x использовался как анодный буфер во фронтальной субъячейке, а фторид лития LiF — в качестве подкатодного слоя во фронтальной и тыловой ячейках. При оптимизации толщин неорганических слоев эдс холостого хода V_{oc} тандемных ячеек может достигать 1.6 В за счет полного сложения вкладов каждой из субъячеек при широком спектральном покрытии от 300 до 1000 нм. Коэффициент заполнения тандемной ячейки не хуже чем в моноячейках (изготовленных отдельно) или в субъячейках, измеренных в составе тандемной структуры.

1. Введение

В фотовольтаических ячейках на основе низкомолекулярных полупроводников (OPVC), содержащих барьер Шоттки и/или другой гибридный (органико-неорганический) переход, могут быть достигнуты более высокие эдс холостого хода (V_{oc}), чем в ячейках, содержащих молекулярный гетеропереход [1–4]. При этом одиночные OPVC имеют довольно узкий диапазон фотопреобразования, определяемый полосами поглощения одинаковых молекул, образующих фоточувствительный слой (молекул-абсорберов). В случае наиболее востребованных в фотовольтаике фталоцианиновых металлокомплексов таких полос две — Q-полоса с максимумом поглощения около 630 нм и полоса Сорэ, заходящая из УФ в коротковолновый край видимой области [2–8].

Расширение диапазона может быть достигнуто в тандемной схеме фотопреобразователя, содержащего субъячейки на основе молекулярных металлокомплексов, интенсивно поглощающие фотоны в различных, дополняющих друг друга, участках спектра солнечного излучения [3,5]. В предыдущей работе [3] были изготовлены тандемные OPVC с двумя красителями фталоцианинового ряда SubPc и PcVO с полупрозрачным композитным соединительным слоем Al/NcVO (NcVO = нафталоцианин ванадила). Недостаток такого слоя состоит в образовании барьеров на границе „Al/NcVO“ и (или) „NcVO/PcVO“ и, следовательно, в падении эдс холостого хода V_{oc} верхней субъячейки [3]. В настоящей работе были изготовлены тандемные фотовольтаические ячейки с неорганическим композитным соединительным слоем Al/MoO_x (или LiF/Al/MoO_x) и

фотоактивными слоями этих же красителей, субфталоцианина хлорида бора SubPc и фталоцианина ванадила PcVO, на стеклянных подложках. Основной задачей на данном этапе было получение V_{oc} в тандемной ячейке, превышающей значение 1.5 В, типичное для электрохимических источников постоянного напряжения.

2. Эксперимент

Многослойные тонкопленочные фотовольтаические ячейки были изготовлены методом термического испарения в вакууме, как описано в предыдущих работах [3,9,10]. В качестве молекулярных абсорберов использовались субфталоцианин хлорида бора SubPc и фталоцианин ванадила PcVO [3,9]. Оксид индия–олова ITO на стекле и верхний металлический слой (здесь — Al или Mg:Ag) образуют соответственно прозрачный анод во фронтальной и непрозрачный (отражающий) катод в тыловой субъячейке тандемной структуры рис. 1. В тандемных ячейках применялся композитный соединительный слой, в котором ультратонкий Al, модифицированный фторидом лития LiF с одной стороны и оксидом молибдена MoO_x с другой, служит одновременно катодом во фронтальной и анодом в тыловой субъячейках (рис. 1), соединенных в таком случае последовательно [3]. Толщины фотоактивных молекулярных слоев были одинаковы и равны 50 нм, толщины неорганических интерфейсных слоев MoO_x варьировались от 5 до 50 нм, толщина верхнего металлического электрода 60–80 нм, промежуточного слоя алюминия — 10–15 нм, слоя LiF — 1 нм (рис. 1). Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов проводилось в инертной атмосфере, в темноте

[¶] E-mail: trav@ipmras.ru

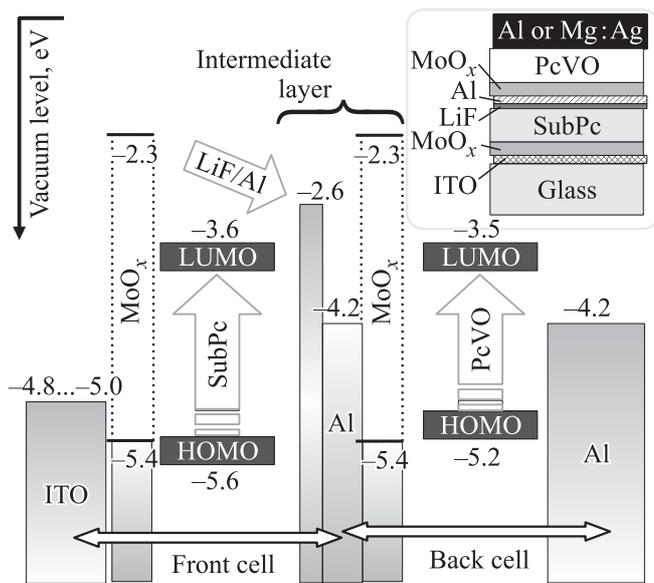


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней материалов и схема тандемной ячейки. Величины даны в эВ относительно уровня вакуума.

или при освещении, с помощью станции характеризации полупроводников Keithley SCS 4200, методики проведения экспериментов и обработки данных аналогичны приведенным ранее в [3,9,10].

3. Результаты и обсуждение

Было изготовлено несколько серий ячеек: тандемные и прототипы индивидуальных (моно-) ячеек, последние сравнивались с субъячейками в тандемной структуре, измеренными при электрически или оптически выключенной второй субъячейке.

Сравнение энергетических уровней материалов использованных в многослойной тандемной OPVC, приведено на рис. 1. Величины работ выхода металлов, ИТО и положения граничных молекулярных орбиталей заимствованы из литературы [1,2,5,7–9,11–26] и усреднены. Следует сразу подчеркнуть, что в оценке электронной структуры MoO_3 , особенно нестехиометрического оксида в тонких слоях, есть противоречия. Ширина оптической запрещенной зоны MoO_3 равна ~ 3 эВ, и во многих работах, описывающих его успешное применение в органической фотовольтаике [7,8,11–17], край валентной зоны соответствует $\sim -(5.2-5.4)$ эВ, а нижняя граница зоны проводимости начинается с -2.3 эВ (рис. 1). В этом случае в функции буферного слоя MoO_3 , обычно внедряемого на границу между анодом и слоем молекулярного полупроводника *p*-типа, будет входить транспорт дырок и блокирование нежелательного электронного транспорта на анод в OPVC при освещении [8,12,18]. Такой слой-блокатор должен иметь зону проводимости выше уровня LUMO у донора, в нашем

случае — *p*-слоя фталоцианина (рис. 1), и высокую подвижность дырок, при этом не увеличивая темновые токи. Кроме того, предполагается пиннинг уровня Ферми ИТО на уровне валентной зоны MoO_3 [15], которая в свою очередь близко совпадает с уровнем НОМО фталоцианина (рис. 1), соответствующего дырочной проводимости [1,3,8–11,14–19].

Однако существует целый ряд исследований, показывающих, что потенциал ионизации и сродство к электрону MoO_3 примерно на 4 эВ выше, чем предполагалось, так что край валентной зоны соответствует -9.7 эВ, а зоны проводимости -6.7 эВ [19–22] (рис. 1). При этом пленка оксида молибдена, осажденная в вакууме на слой ИТО, представляет собой сильно легированный кислородными вакансиями полупроводник *n*-типа, где уровень Ферми закреплен очень близко (~ 0.2 эВ) к дну зоны проводимости (работа выхода электрона с его поверхности оценивается как 6.86 эВ). Появились другие, более сложные схемы образования гибридного гетероперехода MoO_3 /молекулярный полупроводник [14,19,20–24]. Предполагается, что из-за небольшой разницы в положении дна зоны проводимости оксида и уровня НОМО появление дырок в молекулярном слое происходит путем перехода электронов из НОМО в нижележащую зону проводимости MoO_3 [20]. Эта концепция была несколько видоизменена для фотовольтаических ячеек с фталоцианиновым *p*-слоем [19,22]. Понижение барьера для перехода дырок из слоя фталоцианина на модифицированный с помощью MoO_3 анод (по сравнению с интактным ИТО) объясняется дрейфовым полем, возникающим из-за сильного изгиба зон на границе молекулярного слоя с оксидным [19,22].

Реальное строение и химический состав гетероперехода с участием оксида молибдена, осажденного при резистивном нагревании в умеренном вакууме на поверхность ИТО, вносят существенные поправки в зонные диаграммы, построенные по данным высоковакуумных измерений на чистых исходных материалах. Так, работа выхода электрона из слоя MoO_x существенно зависит от условий осаждения, присутствия (или преднамеренного напуска) воздуха или отжига [14,20,19,23,24]. Здесь важными обстоятельствами являются: а) реальная стехиометрия оксидного слоя, которая далеко не всегда соответствует высшей степени окисления молибдена, и б) присутствие примесей в объеме и на границах раздела (присутствие внутризонных дефектных состояний показано в [19,22,23]). Например, работа выхода при вынесении слоя MoO_x на воздух уменьшается на 1.0–1.2 эВ в зависимости от длительности [19,20], но может быть частично восстановлена при отжиге в вакууме, причем отжиг слабо влияет на количество кислородных вакансий (существуют и противоположные сведения). По сути значение работы выхода 5.42 эВ, измеренное в [19] для структуры ИТО/ MoO_x /CuPc (фталоцианин меди), вплотную приближается к положению потолка валентной зоны на диаграммах, предлагаемых

в работах [7,8,11–17], сближая два описанных подхода, а по данным [22] для структур ПТО/МоО₃/AlClPc (фталоцианин хлорида алюминия) оно может быть даже менее 5 эВ. У субстехиометрического оксида молибдена, который получается при росте или отжиге пленок в атмосфере с пониженным содержанием кислорода, работа выхода меньше [19,23,24]. В работе [24] для структуры ПТО/МоО_x/NPB (ароматический диамин) показано, что при последовательном отжиге от комнатной температуры до 250°C работа выхода уменьшается от 5.05 до 4.55 эВ, в то время как величина *x* в МоО_x уменьшается от 3.0 до 2.7. Проводимость субстехиометрических слоев оксида молибдена увеличивается, а в [23] кроме того обнаружено, что край оптического поглощения сдвигается из УФ в видимую область, уменьшается прозрачность и исчезает зависимость параметров от толщины слоя, которая характерна для стехиометрического МоО₃.

Другим важным фактором при оптимизации свойств интерфейсного слоя МоО_x в органических электронных устройствах является толщина [8,11–16,19,20,23]. В ряде работ (кроме [16]) обнаруживается, что с ростом толщины эффективная работа выхода электрона из ультратонких слоев МоО_x изменяется [7,8,11,13,14,19,20,22], в частности, по данным работ [7,11,13,14,22] она увеличивается на 0.65–0.9 эВ при росте толщины в пределах 1–50 нм. Таким образом, работа выхода у модифицированного анода, то есть ПТО/МоО_x будет выше и может быть довольно точно подогнана к энергии уровня НОМО донорных молекул, формирующих *p*-слой, например фталоцианинов.

Как следствие, параметры фотопреобразования ячеек также зависят от толщины оксида молибдена, причем наиболее существенно — величина *V*_{oc}, которая определяется взаимным расположением энергетических уровней контактирующих молекулярных и неорганических полупроводниковых слоев [8,11–13,15]. Кроме того, в структурах с МоО₃ увеличивается поглощение фотонов в прианодной области *p*-слоя [19], слой оксида может работать и как оптический спейсер [5,6,8,16].

С технологической точки зрения происходит пассивация и выравнивание нижележащего слоя ПТО [7,12,14,15], уменьшается риск утечек на анод и тем самым увеличивается параллельное сопротивление *R*_{sh} [7,8,16]. В результате повышается общая эффективность устройств с буферным слоем МоО₃.

По вопросу о том, почему уменьшается последовательное сопротивление *R*_s при добавлении резистивного слоя оксида (и уменьшается ли вообще), нет общего мнения [7,8,11–13,15,16,22]. В большинстве работ, причем независимо от интерпретации, для оксида молибдена на аноде используется определение „экстрагирующий дырки слой“ (hole extracting layer) или дырочно-транспортный слой [7,12,14–17,19,20,22].

Далее, при изготовлении нескольких серий OPVC применялся LiF (фторид лития), ионный кристаллический материал, хорошо известный в оптике из-за вы-

сокой прозрачности от ультрафиолетового до среднего ИК-диапазона. Вместе с тем ультратонкие слои LiF в 1–5 нм, нанесенные термическим испарением в вакууме, способны существенно улучшить характеристики тонкопленочных органических устройств (OPVC, светодиодов, транзисторов) за счет образования квазиомического контакта между металлом катода и молекулярным полупроводником *n*-типа [27–29]. Для наиболее распространенного случая, композита LiF/Al, известно несколько объяснений, иногда противоречащих друг другу, а именно: а) понижение эффективной работы выхода у модифицированного таким образом катода с ~ 4.2 до ~ 2.6 эВ и, следовательно, уменьшение барьера на границе „молекулярный слой/Al“ [25,27,29]; б) диссоциация самого LiF с последующим допированием *n*-слоя ионами лития [25,28,29]; в) образование интерфейсного диполя (из-за большого дипольного момента LiF, наблюдается в монослоях), вызывающего смещение уровня вакуума в области контакта металла с молекулярным слоем [25,28,29]; г) уменьшение деградации верхних молекулярных слоев при осаждении металлического катода (в том числе химические реакции, диффузия) [25,26,28,29]. В последних двух подразумевается эффективное туннелирование электронов через ультратонкий слой LiF к Al [25,26]. LiF с толщинами 3–5 нм используется как электронно-инжектирующий слой [27] в органических светодиодах или соответственно как экстрагирующий электроны подкатодный слой в OPVC [18,21,27].

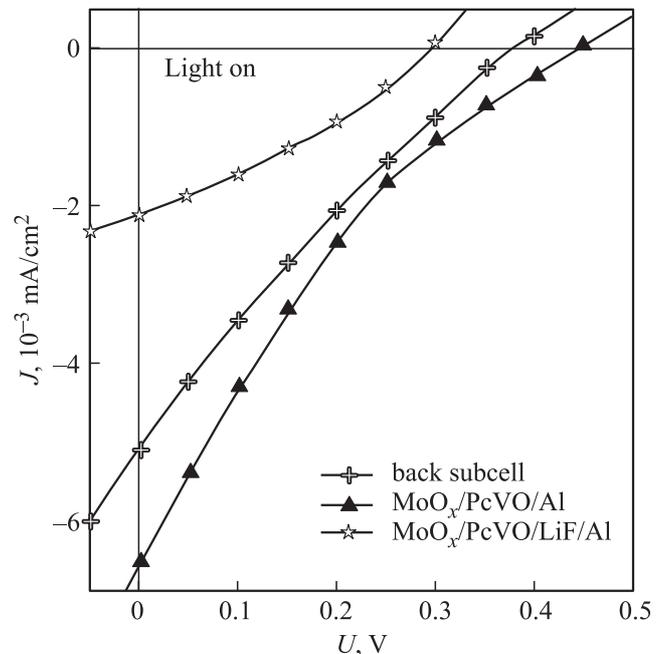


Рис. 2. IV квадрант ВАХ при освещении для тыловой ячейки Al/MoO_x(10 нм)/PcVO/Al в составе тандемной структуры (back subcell) и для отдельно изготовленной на стеклянной подложке структуры Al/MoO_x(10 нм)/PcVO с алюминиевым или двухслойным LiF/Al катодом.

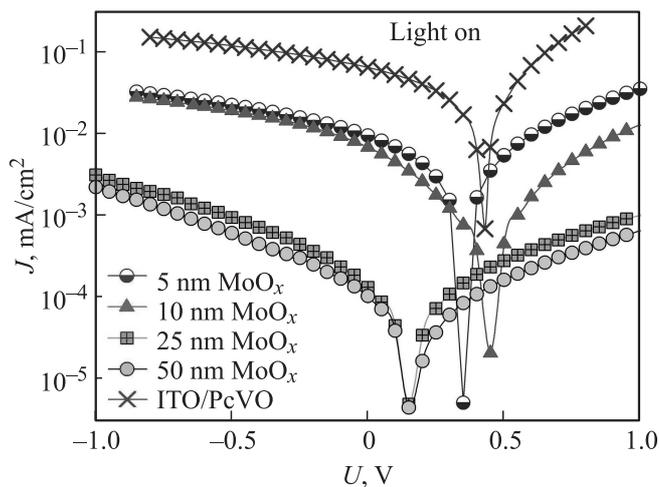


Рис. 3. ВАХ при освещении (полулогарифмические координаты) для структур Al/MoO_x/PcVO/Al с разной толщиной нижнего буферного слоя MoO_x и для ячейки с барьером Шоттки PcVO/Al на подложке glass/ITO.

Известно, что стабильность структур с LiF увеличивается [26]. Это полностью совпадает с полученными нами результатами: в тандемных ячейках, где использовался подкатодный слой фторида лития, деградация параметров фотопреобразования с течением времени меньше. Темновые диодные характеристики структур ITO/PcVO/LiF(1 нм)/Al на стекле лучше, чем у структур без подслоя LiF, но при освещении ожидаемого исхода из энергетической диаграммы (рис. 1) увеличения V_{oc} не происходит, как и в работе [4]. Ситуация повторяется для тыловой ячейки Al/MoO_x/PcVO/LiF/Al, где использован композитный анод Al/MoO_x [17] вместо ITO (рис. 2). В данном случае, несмотря на ухудшение коэффициента заполнения FF , величины тока короткого замыкания J_{sc} и, главное, V_{oc} выше в структурах без LiF (на 0.15 В) (рис. 2), что, скорее всего, объясняется влиянием второго барьера со слоем оксида молибдена.

На рис. 3 показано влияние толщины слоя MoO_x на ВАХ тыловых ячеек. Очевидно, добавление резистивного слоя оксида молибдена уменьшает плотности токов в OPVC, но может приводить (так же как и для SubPc, см. рис. 4) к увеличению V_{oc} . Как следует из рис. 3, оптимальная толщина MoO_x составляет 10 нм, все приведенные далее результаты относятся к структурам с этой толщиной оксида.

Как видно из рис. 2, различия ВАХ тыловых ячеек, собранных на поверхности фронтальной (и измеренных при ее выключении) и собранных отдельно на стеклянных подложках, незначительны. Это свидетельствует об отсутствии интенсивной межслоевой диффузии и (или) нежелательного взаимодействия компонентов в гибридных структурах.

Гораздо очевиднее эффект от введения подслоя LiF во фронтальных ячейках. Как показали измерения, для отдельно изготовленных моноклеток glass/ITO/SubPc/Al,

при введении нижнего буфера MoO_x происходит увеличение V_{oc} примерно на 0.5 В (рис. 4). Высокие V_{oc} (до ≈ 1 В) у моноклеток известны из работ [1,2,4] как результат модификации ITO-анода с помощью ZnO, PEDOT:PSS или химическими методами.

На основании рассмотренных выше литературных данных предполагается, что буферный слой MoO_x на поверхности ITO фронтальной субячейки приводит к повышению работы выхода анода. Действительно, как следует из энергетической диаграммы на рис. 1, барьер для переноса зарядов из слоя SubPc на анод в этом случае будет меньше, что подтверждается ВАХ на рис. 4. Вместе с тем нестехиометрический оксид молибдена (именно такой должен получаться в наших экспериментах) может служить, по аналогии с ITO в качестве прозрачного электрода, а композитный слой Al/MoO_x или LiF/Al/MoO_x — в качестве соединительного для тандемной структуры, причем гораздо эффективнее, чем Al/NcVO, использованный в предыдущей работе [3]. Отметим, что для границы MoO_x/PcVO расположение уровней другое (рис. 1), и фотоэлектрические измерения не показывают никакого роста V_{oc} в ячейках на основе PcVO (или фталоцианина олова PcSn, здесь не приводятся), куда был добавлен буферный слой MoO_x. Предположение о существовании активного гибридного $p-n$ -перехода (p -фталоцианин, n -MoO_x) также не может быть исключено: тогда образующийся фотодиод включается последовательно к диоду Шоттки „фталоцианин/металл“, увеличивая почти в 2 раза V_{oc} для фронтальной субячейки (рис. 4). Для тыловой

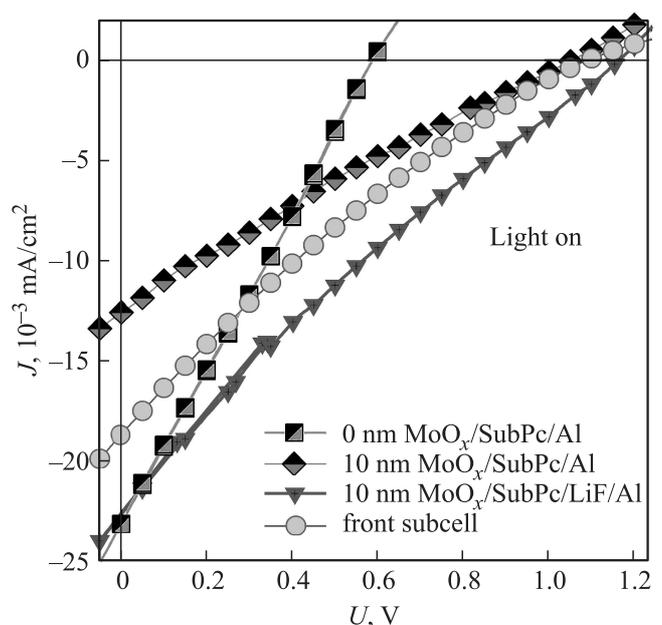


Рис. 4. IV квадрант ВАХ при освещении для отдельно изготовленных структур glass/ITO/SubPc/Al, в том числе с буферным слоем MoO_x и с подкатодным слоем LiF (1 нм), в сравнении с субячейкой glass/ITO/MoO_x/SubPc/LiF в составе тандемной ячейки (front subcell).

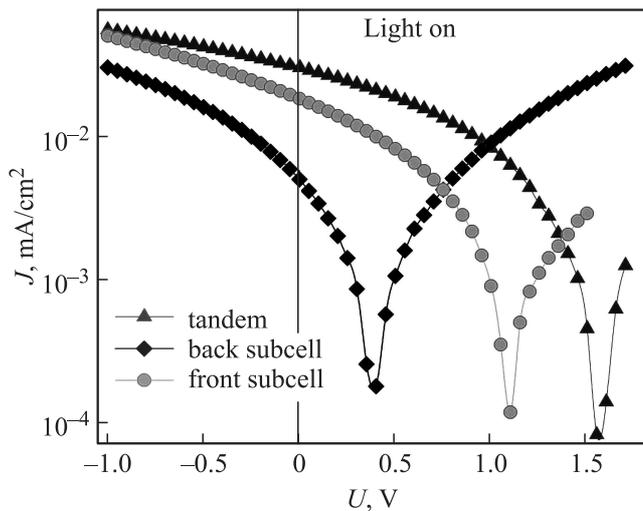


Рис. 5. ВАХ тандемной ячейки glass/ITO/MoO_x/SubPc/LiF/Al/MoO_x/PcVO/Al (tandem) и входящих в нее фронтальной (front subcell) и тыловой (back subcell) субъячеек при освещении в полулогарифмических координатах.

субъячейки (на основе PcVO), в рамках этого предположения, ситуация, видимо, обратная (рис. 3), с учетом сложной зависимости зонной структуры оксида от толщины. Такая тенденция согласуется с результатами работы [7], где эффективность OPVC с буфером из 10 нм термически осажденного оксида молибдена на ITO-аноде была выше в 3 раза для гетероперехода MoO₃/SubPc, чем для MoO₃/PcCu (НОМО = 5.2 эВ).

На основании полученных результатов для моoneyчек и различных прототипов тыловых и фронтальных ячеек были получены оптимизированные по составу и толщине неорганических (но не молекулярных [2]) функциональных слоев тандемные OPVC, в которых эффект сложения V_{oc} проявляется наиболее очевидно (рис. 5). Измеренная при освещении величина V_{oc} тандемной ячейки с композитным соединительным слоем LiF (1 нм)/Al (15 нм)/MoO_x (10 нм) равна 1.56 В и практически совпадает с алгебраической суммой эдс фронтальной (1.09 В) и тыловой (0.40 В) ячеек [17]. Это демонстрирует полное отсутствие потерь и 100-процентную рекомбинацию, необходимую для предотвращения накопления заряда в субъячейках [18], в композитном соединительном слое. При этом его нижняя часть LiF/Al может отдельно рассматриваться как эффективный катод для фронтальной субъячейки, а верхняя часть Al/MoO_x служит анодом (правда менее эффективным, чем получаемый магнетронным распылением ITO) для тыловой.

Дополнительно были изготовлены тандемные структуры с двумя одинаковыми субъячейками на основе SubPc, соединенными через этот же композитный слой LiF/Al/MoO_x. В них измеренное значение V_{oc} было выше 2 В, что вообще, по нашим представлениям, является рекордом для подобного типа OPVC (ср. [6,18]).

Величина J_{sc} для тандемной ячейки на рис. 5 равна 0.030 мА/см², в то время как для фронтальной и тыловой субъячеек $J_{sc} = 0.018$ и 0.005 мА/см² соответственно, т.е. в сумме — много меньше. Как уже показано, характеристики прототипов субъячеек, изготовленных и измеренных отдельно, и субъячеек в тандемной структуре различаются несущественно (рис. 2, рис. 4). Таким образом, потери на сопротивление в вертикальной тандемной структуре не могут быть заметно меньше суммарных потерь на сопротивления в каждой из последовательно соединенных субъячеек. Очевидно, увеличение J_{sc} в тандемной ячейке относительно суммы вкладов субъячеек объясняется лучшим захватом и (или) распределением светового потока в многослойной структуре, в частности, за счет рассеяния фотонов на композитном соединительном слое [18]. При этом каждая из субъячеек работает в своем участке спектра, с некоторым перекрытием полос поглощения красителей в области 600–700 нм [3]. Заметим, что величины J_{sc} в тандемной структуре с одинаковыми субъячейками на основе только SubPc (см. выше) меньше почти на порядок, что, по-видимому, связано как с оптическим скринингом, так и с узкой полосой поглощения одного абсорбера [30].

Наконец, коэффициент заполнения FF в тандемной ячейке (22%) немного выше, чем во фронтальной ячейке (21%, в тыловой — 19%). Как правило, FF в тандемных OPVC хуже, чем в индивидуальных субъячейках, из-за роста паразитных сопротивлений при усложнении схемы многослойной тонкопленочной структуры [18] (известны и исключения [30]). В нашем случае разница несущественна и, скорее всего, связана с небольшим уменьшением удельного сопротивления соединительного слоя (и, следовательно, R_s) в вертикальной тандемной структуре. Замена верхнего катода из Mg:Ag на более простой алюминиевый слабо отражается на производительности ячеек при измерениях в инертной атмосфере.

4. Заключение

Изготовлены и протестированы тонкопленочные органические фотовольтаические ячейки (OPVC) с барьером Шоттки, выполненные по тандемной схеме с неорганическим композитным полупрозрачным соединительным слоем LiF/AlMoO_x. Использование буферного слоя MoO_x на поверхности ITO-анода позволило почти двукратно повысить эдс холостого хода V_{oc} фронтальной субъячейки (до 1.1 В). Благодаря этому, а также в результате оптимизации толщины и состава соединительного слоя в тандемных OPVC $V_{oc} = 1.56$ В. В случае последовательно соединенных одинаковых субъячеек на основе SubPc величина V_{oc} превышает 2 В.

В работе использовано оборудование ЦКП „Физика и технологии микро- и наноструктур“ ИФМ РАН. Финансовая поддержка получена от РФФИ (гранты № 15-08-06364-а и 13-03-00902-а).

Список литературы

- [1] Ch.A. Dearden, M. Walker, N. Beaumont, I. Hancox, N.K. Unsworth, P. Sullivan, Ch.F. McConville, T.S. Jones. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 18 926 (2014).
- [2] S. Rajaputra S. Vallurupalli, V.P. Singh. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **18**, 1147 (2007).
- [3] G.L. Pakhomov, V.V. Travkin, A.Yu. Luk'yanov, Dongge Ma. *Synth. Met.*, **200**, 99 (2015).
- [4] C.Y. Kwong, A.B. Djuricic, P.C. Chui, L.S.M. Lam, W.K. Chan. *Appl. Phys. A*, **77**, 555 (2003).
- [5] H.-S. Shim, S.-Y. Kim, J.W. Kim, T.-M. Kim, C.-H. Lee, J.-J. Kim. *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 203 903 (2013); J.P. Mudrick, W. Cao, J. Li, J. Xue. *Organic Electron.*, **15**, 3024 (2014).
- [6] D. Cheyns, B. P. Rand, P. Heremans. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 033 301 (2010).
- [7] J.-C. Ke, Y.-H. Wang, K.-L. Chen, C.-J. Huang. *Sol. Energy. Mater. Solar. Cells*, **133**, 248 (2015).
- [8] X. Tong, B.E. Lassiter, S.R. Forrest. *Organic Electron.*, **11**, 705 (2010); N. Li, B.E. Lassiter, R.R. Lunt, G. Wei, S.R. Forrest. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 023 307 (2009).
- [9] Г.Л. Пахомов, В.В. Травкин, А.Н. Тропанова, А.И. Машин, А.А. Логунов. *Рос. нанотехнологии*, **9**, 69 (2014).
- [10] В.В. Травкин, Г.Л. Пахомов, М.Н. Дроздов, С.А. Королев, А.И. Машин, А.А. Логунов. *ФТП*, **49** (1), 138 (2015).
- [11] L. Cattin, F. Dahou, Y. Lare, M. Morsli, R. Tricot, S. Houari, A. Mokrani, K. Jondo, A. Khelil, K. Napo, J.C. Bernède. *J. Appl. Phys.*, **105**, 034 507 (2009).
- [12] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, Y. Yang. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 073 508 (2006).
- [13] Y. Kinoshita, R. Takenaka, H. Murata. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 243 309 (2008).
- [14] Y. Zhao, J. Chen, W. Chen, D. Ma. *J. Appl. Phys.*, **111**, 043 716 (2012).
- [15] I. Hancox, K.V. Chauhan, P. Sullivan, R.A. Hatton, A. Moshar, C.P.A. Mulcahy, T.S. Jones. *Energy Environ. Sci.*, **3**, 107 (2010).
- [16] W.-C. Su, C.-C. Lee, S.-W. Liu, C.-F. Lin, C.-C. Chou, B.-Y. Huang, C.-W. Cheng. *J. Appl. Phys.*, **53**, 03CE02 (2014).
- [17] D.W. Zhao, X.W. Sun, C.Y. Jiang, A.K.K. Kyaw, G.Q. Lo, D.L. Kwong. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 083 305 (2008).
- [18] Y. Yuan, J. Huang, G. Li. *Green*, **1**, 65 (2011).
- [19] Irfan, A.J. Turinske, Zh. Bao, Y. Gao. *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 093 305 (2012); Irfan, Y. Gao. *J. Photon. Energy*, **2**, 021 213 (2012).
- [20] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Kahn. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 123 301 (2009); J. Meyer, A. Shu, M. Kröger, A. Kahn. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 133 308 (2010).
- [21] T.-H. Lai, S.-W. Tsang, J.R. Manders, S. Chen, F. So. *Mater. Today*, **16**, 424 (2013).
- [22] Irfan, H. Ding, Y. Gao, D.Y. Kim, J. Subbiah, F. So. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 073 304 (2010).
- [23] M. Vasilopoulou, L.C. Palilis, D.G. Georgiadou, S. Kennou, I. Kostis, D. Davazoglou, P. Argitis. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 013 311 (2012).
- [24] Z. Zhang, Y. Xiao, H. Wei, G.-F. Ma, S. Duhm, Y.-Q. Li, J.-X. Tang. *Appl. Phys. Exp.*, **6**, 095 701 (2013).
- [25] T.M. Brown, R.H. Friend, I.S. Millard, D.J. Lacey, T. Butler, J.H. Burroughes, F. Cacialia. *J. Appl. Phys.*, **93**, 6159 (2003).
- [26] H. Kim, M. Shin, Y. Kim. *Europhys. Lett.*, **84**, 58 002 (2008).
- [27] B.F. Bory, P.R.F. Rocha, R.A.J. Janssen, H.L. Gomes, D.M. De Leeuw, S.C.J. Meskers. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 123 302 (2014).
- [28] E.D. Glowacki, K.L. Marshall, C.W. Tang, N.S. Sariciftci. *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 043 305 (2011).
- [29] Ch.J. Brabec, S.E. Shaheen, Ch. Winder, N.S. Sariciftci, P. Denk. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1288 (2002).
- [30] D. Cheyns, M. Kim, B. Verreert, B.P. Rand. *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 093 302 (2014).

Редактор А.Н. Смирнов

Tandem photovoltaic cells with composite intermediate layer

V.V. Travkin*, G.L. Pakhomov**+, A.Yu. Luk'yanov*, P.A. Stuzhin*

* Institute for Physics of Microstructures,
Russian Academy of Sciences,
603950 Nizhny Novgorod, Russian
+ Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
603950 Nizhny Novgorod, Russian
• Ivanovo State University
of Chemistry and Technology,
153000 Ivanovo, Russian

Abstract We have fabricated and tested tandem photovoltaic cells containing serially connected subcells of „oxide/organic semiconductor/metal“ type. Organic semiconductors were two phthalocyanine dyes (SubPc and PcVO), while Al or Ag: Mg were used as capping metallic electrodes. Semitransparent composite intermediate layer formed by molybdenum oxide MoO_x deposited over ultrathin Al layer was implemented for assembling the subcells. Additionally, MoO_x layer deposited on glass/ITO substrates served as anode buffer in the front subcell, and LiF deposited on dye layers served as cathode buffer in front or back subcells. By optimizing the thickness and composition of the intermediate layer, the open circuit voltage amounts to 1.6 V reflecting perfect summation of contributions from the each of subcells. The tandem cell is active in the range of 300–1000 nm. Fill-factor in the tandem cell was not worse than in individually made mono-cells with the same scheme or in disconnected subcells.