

Прототипы фотовольтаических ячеек на основе субфталоцианина с нижним буферным слоем

© Г.Л. Пахомов[¶], В.В. Травкин, А.Н. Тропанова, Е.А. Гудков, Ю.Н. Дроздов

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

(Получена 25 апреля 2012 г. Принята к печати 25 апреля 2012 г.)

Получены прототипы органических фотовольтаических ячеек, содержащих планарный гетеропереход „субфталоцианин/фуллерен“, измерены их вольт-амперные характеристики и оценены основные параметры фотопреобразования. Обнаружено, что морфология и проводящие свойства фотоактивного фталоцианинового слоя зависят от наличия и природы молекулярного подслоя на поверхности анода, на который проводится осаждение. При использовании в качестве подслоя фталоцианина хлорида индия эффективность фотопреобразования в ячейках увеличивается в 15 раз.

1. Введение

Субфталоцианины — низший гомологический ряд фталоцианиновых комплексов. Они отличаются от высших гомологов „трехлепестковым“ строением молекул, меньшей молекулярной массой и температурой сублимации, более высокой растворимостью и оптическими свойствами [1,2] (рис. 1). В частности, основная полоса поглощения D в видимой области (Q -полоса) в спектрах исходных незамещенных субфталоцианинов имеет сильный гипсохромный сдвиг и находится в области 550–570 нм, что и определяет отличия в цвете у тонкопленочных образцов (рис. 2). Молярные коэффициенты экстинкции у субфталоцианинов меньше, чем у обычных „четырёхлепестковых“ фталоцианиновых металлокомплексов, но по-прежнему велики по сравнению со многими другими полициклическими ароматическими соединениями, до $\sim 6 \cdot 10^4$ л/(моль · см) [1]. Наиболее распространенным и изученным представителем ряда является субфталоцианин хлорида бора (далее — SubPc). В отличие от металлофталоцианинов неплоского строения (рис. 1), для которых в тонких пленках известен сложный полиморфизм [3,4], SubPc при термовакuumном осаждении образует, как правило, аморфные слои. Кристаллизация может происходить при отжиге или при медленном осаждении на горячую подложку [5], температура позволяет также контролировать степень кристалличности плёнки [6].

В последнее время субфталоцианины привлекают внимание исследователей, занимающихся созданием фотовольтаических преобразователей (органических фотовольтаических ячеек, OPVC) на основе низкомолекулярных комплексов. Так, в литературе показано, что использование SubPc в фотовольтаических ячейках с гетеропереходом приводит к повышению эффективности фотопреобразования [2,6–10]. При этом SubPc используется в качестве p -слоя (донора), а в качестве n -слоя может использоваться фуллерен [6–8,10] или перфторированный фталоцианиновый комплекс [8,9].

В данной работе предлагается подход к оптимизации параметров прототипов OPVC с планарным гетеропере-

ходом „SubPc/фуллерен“, основанный на формировании ультратонких буферных фталоцианиновых слоев на поверхности анода (рис. 3).

2. Эксперимент

В работе использовались субфталоцианин хлорида бора $C_{24}H_{12}BClN_6$ (SubPc), 3-,4-,9-,10-фталоцианин ванадила $C_{32}H_{16}VON_8$ (PcVO), 3-,4-,9-,10-фталоцианин хлорида индия (II) $C_{32}H_{16}InClN_8$ (PcInCl), их структурные формулы показаны на рис. 1, а также фуллерен (C_{60}) и трис-(8-гидроксихинолато-)алюминий $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$ (AlQ₃), все приобретены по каталогу фирмы Sigma-Aldrich, без специальной очистки. Образцы для фотоэлектрических измерений получались последовательным нанесением молекулярных слоев на стеклянные подложки со слоем прозрачного проводящего двойного оксида индия-олова $In_2O_3:SnO_2$ (ITO, анод) толщиной 15–30 нм и поверхностным сопротивлением 70–100 Ом/см² (Aldrich) методом термического испарения в вакууме ($5 \cdot 10^{-5}$ Торр) на установке ВУП-5М. Толщины слоев контролировались *in situ* по сдвигу частоты кварцевого пьезорезонатора, закрепленного непосредственно в зоне осаждения рядом с подложками, и *ex situ* — методом интерферометрии белого света (бесконтактный оптический профилометр TalySurf CCI2000, Taylor & Hobson) или атомно-силовой микроскопии (АСМ — см. далее). Вначале осаждался подслой SubPc, PcVO или PcInCl толщиной 8–10 нм, на который осаждался основной слой SubPc толщиной 30 нм. Далее осаждался слой C_{60} (полупроводник n -типа) толщиной 40 нм для формирования планарного гетероперехода, а затем, перед нанесением катода — барьерный слой AlQ₃ толщиной 7–8 нм. Процесс изготовления завершался напылением верхнего металлического электрода (катода) из алюминия (Al, 99.999%) через теневую маску. В результате на одной пластине получалась серия полосковых образцов (прототипов OPVC) с активной площадью 0.03 см². Схематическое изображение образцов в поперечном сечении приведено на рис. 1. Для сравнения были получены и измерены образцы с одиночным p -слоем SubPcVCl толщиной 40 нм.

[¶] E-mail: pakhomov@ipmras.ru

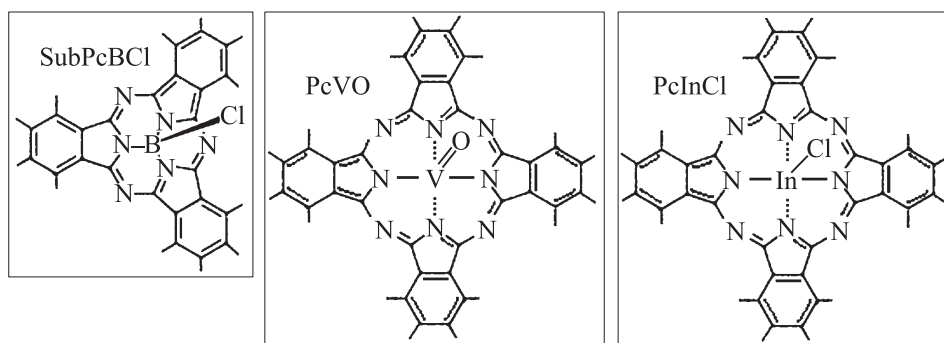


Рис. 1. Структурные формулы используемых в работе фталоцианиновых комплексов.

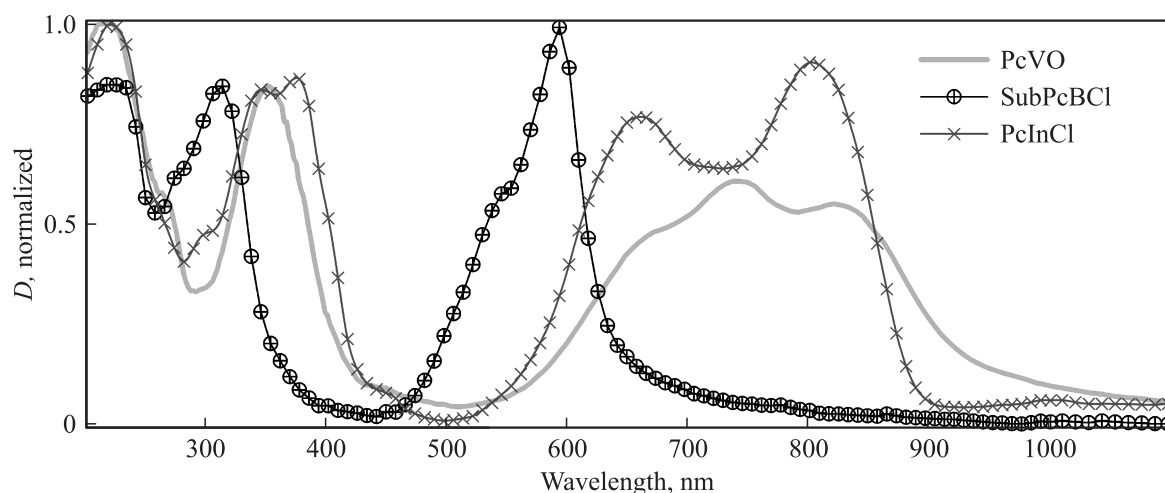


Рис. 2. Оптические спектры поглощения пленок фталоцианина ванадила, фталоцианина хлорида индия и субфталоцианина хлорида бора (подложка — кварцевое стекло).

Поверхностный рельеф слоев измерялся методом АСМ на микроскопе SOLVER-P7 (NT-MDT) в полуконтактном режиме, изображения анализировались с помощью управляющей программы Nova-901. Оптические спектры поглощения (рис. 2) измерялись с помощью монохроматора МДР-41 (ЛОМО) в интервале 200–1800 нм с шагом в 1 нм для слоев, осажденных в аналогичных режимах на пластины из плавленного кварца. Спектры рентгеновской дифракции (РД) были получены на дифрактометре Brucker D8 DISCOVER (Cu K α -излучение) со сканированием по углу 2θ в геометрии скользящего падения (0.5°) и монохроматором Ge (220).

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измерялись для образцов, сразу же после изготовления помещенных в герметичную стальную заземленную кювету, наполненную чистым аргоном с целью минимизации влияния атмосферы, возможной деградации, засветки и шумов при регистрации малых токов. Измерения проводились после выдерживания образцов в темноте в аргоновой среде не менее 2 ч, при различных скоростях развертки, времени ожидания в точке и диапазонах прямого и обратного смещения. На рис. 4 и 5

приводятся ВАХ для интервала (+1.5) – (–1.5) В, с шагом 0.05 В между соседними точками, с интервалом между измерениями 0.2 с в стационарном режиме. Для освещения образцов (через кварцевое окно в кювете) использовалась зеркальная лампа накаливания мощностью 40 Вт, при этом световой поток, падающий на образец, составлял около 20 мВт/см² (P_{in}). В каждой серии тестировалось до 4 одинаковых образцов. Экспе-

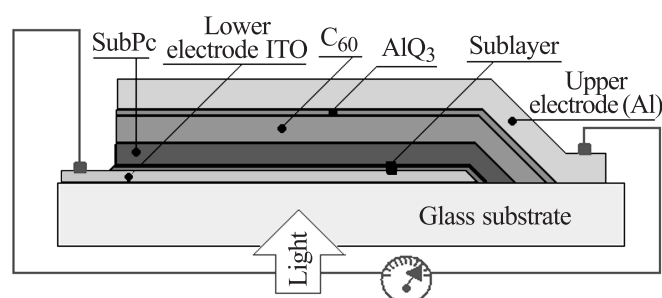


Рис. 3. Схематичное изображение многослойной фотовольтаической ячейки на основе SubPc с подслоем SubPc, PcVO или PcInCl.

риментальные методики описаны также в предыдущих работах [11,12].

3. Результаты и обсуждение

ВАХ образцов в темноте и при освещении приведены на рис. 4, *a, b*. Для структур с подслоями PcVO и PcInCl темновые ВАХ линейны в полулогарифмических координатах на прямой и обратной ветке (рис. 4). Для структур с SubPc-подслоем (SubPc+SubPc) ВАХ линейризуются в полных логарифмических координатах, а для образцов с одиночным слоем SubPc зависимости в любых координатах имеют сложный профиль, состоящий из нескольких участков.

Некоторые параметры ВАХ в темноте и при освещении собраны в табл. 1. Как следует из табл. 1, у образцов с подслоями PcVO и PcInCl наблюдаются лучшие выпрямляющие характеристики в темноте (параметр RR_d). Все прототипы OPVC с подслоем показывают более высокую фоточувствительность (в режиме фотодиода, параметры $J_{ph/d}^{(r)}$ и RR_{ph}) (ср. рис. 4). Это означает что, скорее всего, оба фталоцианиновых фотоактивных слоя вносят вклад в фототок, а слой SubPc, выращенный на подслое PcVO или PcInCl, имеет более высокую проводимость (предположения подтверждаются дальнейшими экспериментами).

ВАХ при освещении в полулогарифмических координатах даны на рис. 4. В линейных координатах, зависимости имеют S-образный профиль, типичный для OPVC с сильно неидеальным коэффициентом заполнения (FF). Для сравнения на рис. 5 отдельно показан IV квадрант ВАХ в линейном масштабе. Из рис. 4, 5 и табл. 1 следует, что максимально эффективны как фотопреобразователи и фотодиоды будут прототипы OPVC с подслоем PcInCl [13].

Из ВАХ, представленных на рис. 5, были рассчитаны основные параметры фотопреобразования (табл. 2). Поскольку пара „донор/акцептор“ (т.е компоненты гетероперехода SubPc и C_{60}) во всех структурах не менялась, изменения в величине эдс холостого хода U_{oc} не ожидалось. Однако в структурах с двухслойным фталоцианиновым компонентом величина U_{oc} почти в 2 раза выше. Это может происходить из-за изменения

Таблица 1. Некоторые параметры ВАХ на рис. 4

Параметр*	SubPc	SubPc+SubPc	PcVo+SubPc	PcInCl+SubPc
RR_d	13	0.8	42	27
RR_{ph}	0.32	0.009	0.05	0.05
$J_{ph/d}^{(d)}$	1.6	12	92	88
$J_{ph/d}^{(r)}$	66	$1.7 \cdot 10^3$	$8.3 \cdot 10^4$	$4.7 \cdot 10^4$

Примечание.* RR_d и RR_{ph} — отношение тока на прямой к току обратной ветви ВАХ при 1 В в темноте и при освещении соответственно. $J_{ph/d}^{(d)}$ и $J_{ph/d}^{(r)}$ — отношение тока при освещении к темновому току при 1 В на прямой и обратной ветвях соответственно.

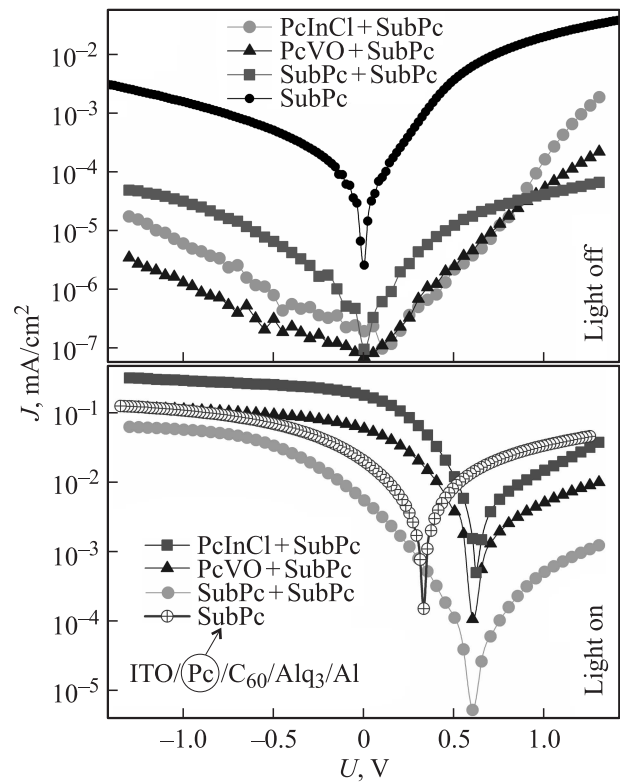


Рис. 4. ВАХ многослойных фотовольтаических ячеек на основе SubPc с подслоями SubPc, PcVO или PcInCl в темноте (вверху) и при освещении (внизу) в полулогарифмических координатах.

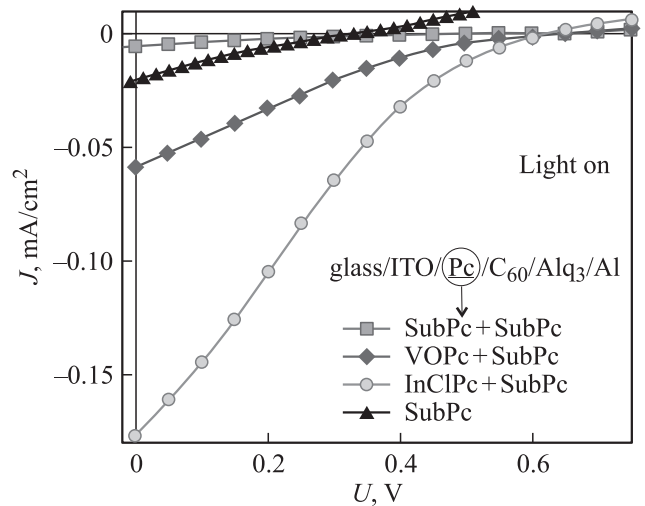


Рис. 5. Четвертый квадрант ВАХ многослойных фотовольтаических ячеек на основе SubPc с подслоями SubPc, PcVO или PcInCl в линейном масштабе.

в положении граничных молекулярных орбиталей и тем самым в работе выхода материала при ненамеренном допировании атмосферными примесью, в частности, кислородом воздуха [14], при получении многослойных структур.

Таблица 2. Основные параметры фотопреобразования полученных прототипов OPVC

Ячейка	Параметр			
	J_{sc} , мА/см ²	U_{oc} , мВ	FF	η , %
ITO/SubPc/C ₆₀ /AlQ ₃ /Al	0.02	325	0.21	0.007
ITO/SubPc+SubPc/C ₆₀ /AlQ ₃ /Al	0.006	625	0.11	0.002
ITO/PcVO+SubPcC ₆₀ /AlQ ₃ /Al	0.06	630	0.18	0.034
ITO/PcInCl+SubPcC ₆₀ /AlQ ₃ /Al	0.18	630	0.18	0.103

Примечание. FF — коэффициент заполнения: $FF = \frac{U_{max}J_{max}}{U_{oc}J_{sc}}$, где J_{max} и U_{max} — значения плотности тока и напряжения в 4-м квадранте ВАХ, соответствующие максимальной выходной мощности ячейки при освещении; J_{sc} — ток короткого замыкания, U_{oc} — эдс холостого хода; P_{in} — мощность падающего светового потока, P_{out} — выделяемая электрическая мощность, η — эффективность преобразования мощности (кпд), рассчитанная по формуле $\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{max}U_{max}}{P_{in}} = \frac{FF J_{sc}U_{oc}}{P_{in}}$.

Ток короткого замыкания J_{sc} для образцов с подслоем SubPc минимален (см. табл. 2), что указывает на неоптимальные условия роста SubPc на подслое из этого же материала и отрицательное влияние разрыва в осаждении (по сравнению с одиночным слоем SubPc). В то же время, введение подслоев PcVO и PcInCl приводит к последовательному росту тока короткого замыкания в 10 и 30 раз соответственно.

Все зависимости, показанные на рис. 5, далеки от идеального „прямоугольного“ профиля и, следовательно, имеют невысокий коэффициент заполнения FF (табл. 2). Величина FF отражает наличие больших паразитных сопротивлений в схеме структуры (для их уменьшения требуется оптимизация всего процесса изготовления образцов, контроль чистоты материалов и использование более эффективных барьерных слоев). Этот факт определяет и небольшие итоговые величины η (или КПД фотовольтаической ячейки). Однако в данной работе основное внимание уделялось разработке технологического подхода к увеличению эффективности в модельных (неоптимизированных) структурах. Например, по сравнению со структурами с подслоем SubPc, имеющим такое же значение U_{oc} , при внедрении подслоя PcInCl относительное увеличение КПД составило примерно 50 раз (табл. 2).

Можно предположить одновременно две причины наблюдаемых изменений параметров прототипов OPVC при введении подслоев PcVO и PcInCl. Первая заключается в уширении спектрального диапазона захвата фотонов. Как следует из рис. 2, двухкомпонентный p -слой за счет сложения профилей поглощения компонентов будет активен практически во всем видимом диапазоне и в ближнем ИК до ~ 1000 нм. Недавно показано, что передача возбужденного молекулярного состояния (экситон Френкеля) между молекулами различного строения, в том числе между молекулами в соседних слоях, возможна [15], предлагаются даже каскадные фотоактивные p -слои с очень широким оптическим диапазоном на основе фталоцианинов [16].

Таким образом, поскольку величина J_{sc} прямо пропорциональна эффективности оптического поглощения [13,17], КПД OPVC-структур с дополнительным слоем PcVO или PcInCl должен быть выше. Величина J_{sc} пропорциональна также эффективности диссоциации экситонов,

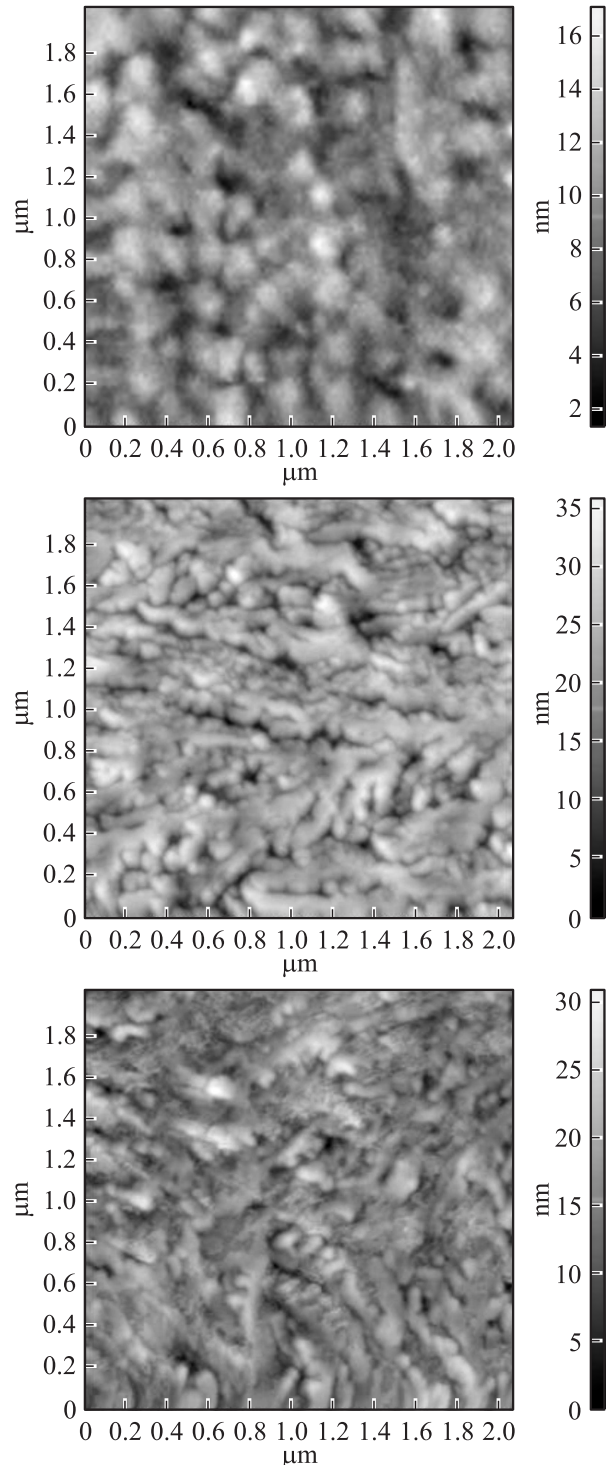


Рис. 6. АСМ-изображения поверхности пленок SubPc, выращенных непосредственно на подложке (вверху), а также на заранее сформированных подслоях PcVO (посередине) и PcInCl (внизу).

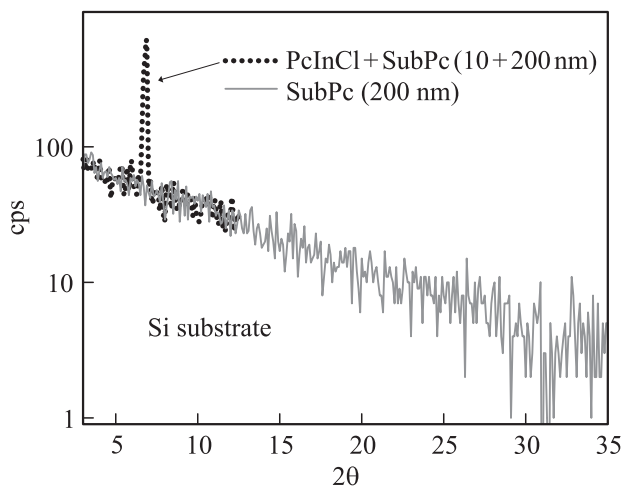


Рис. 7. РД-спектры пленок SubPc (200 нм), выращенных непосредственно на подложке и на заранее сформированном подслое PcInCl (10 нм).

в этом заключается вторая возможная причина роста кпд. На рис. 6 приведены изображения поверхности основного слоя SubPc, осажденного на подслое PcVO или PcInCl, в сравнении с поверхностью одиночного слоя SubPc той же толщины, полученные с помощью метода АСМ. Количественный анализ данных АСМ с помощью управляющей программы микроскопа позволяет рассчитать величину средней квадратичной шероховатости $Sq(RMS)$ поверхности пленок. Для участка поверхности площадью 2×2 мкм $Sq(RMS)$ равна 2,3, 4,7, 5,8 нм для слоев SubPc, PcVO+SubPc и PcInCl+SubPc соответственно.

Как следует из изображений на рис. 6 и данных АСМ, слои SubPc, выращенные на подслое PcVO или PcInCl, имеют гораздо более развитую поверхность. Появляются разноразмерные объекты, в том числе имеющие вытянутую форму (в случае подслоя PcVO) или треугольную огранку (в случае подслоя PcInCl) (рис. 6). В этих случаях полезная площадь гетероперехода p -SubPc/ n -C₆₀, вблизи которого происходит распад экситонов с образованием свободных носителей, будет выше (для полностью “гребенчатых” структур, когда зона взаимного проникновения донорной и акцепторной фаз больше их номинальной толщины, применяется термин „объемный гетеропереход“ [13,17]). Наибольший кпд ячеек с подслоем PcInCl в сравнении с ячейками с подслоем PcVO объясняется, скорее всего, более высокими коэффициентами экстинкции первого комплекса в видимой области (см. рис. 2) и максимальной шероховатостью поверхности SubPc на PcInCl-подслое.

Дополнительно пленки SubPc на подслое PcInCl и без него исследовались рентгеноструктурными методами. Рентгеновская рефлектометрия подтверждает полученные ранее данные об относительной шероховатости и толщине молекулярных (поверхностных) слоев на подложке. Для модельных двухслойных структур, в которых пленки SubPc толщиной 200 нм осаждались на

8-нанометровый подслое InClPc, в РД-спектре обнаружен пик при 6.8° (рис. 7). Хотя данный дифракционный максимум не совпадает с опубликованными для чистых монокристаллов SubPc, он не относится к подслою, а отражает, по-видимому, упорядочение молекул SubPc при ориентирующем влиянии подслоя (соответствующее межплоскостное расстояние 0,84 нм близко к характерному для одной из модификаций PcInCl).

Из литературы известно, что материал подложки оказывает сильное влияние на морфологию осаждаемых пленок фталоцианинов. Так, например, в работе [4] показано, что введение буферного слоя (в частности 5 нм PcVO) приводит к изменению полиморфной модификации выращенных на его поверхности пленок фталоцианина свинца. Таким образом, можно предположить переход от полностью обычной разупорядоченной (аморфной) фазы SubPc, получающейся при осаждении на подложку комнатной температуры, к более упорядоченной структуре при росте на подслоях PcVO или PcInCl. По данным работы [6], высококристаллические слои SubPc (полученные при осаждении на горячую подложку) обеспечивают максимальную эффективность в фотовольтаических ячейках с гетеропереходом p -SubPc/ n -C₆₀.

4. Заключение

В данной работе получены прототипы OPVC с планарным гетеропереходом SubPc/C₆₀ и измерены их фотоэлектрические характеристики. Показано, что введение ультратонкого буферного подслоя PcVO или PcInCl между поверхностью анода (ITO) и основным фотоактивным слоем p -полупроводника SubPc позволяет увеличить кпд, во втором случае — в 14 раз, в основном за счет роста тока короткого замыкания (J_{sc}). Это объясняется сочетанием двух факторов: 1) расширением диапазона оптической активности двухкомпонентного фталоцианинового p -слоя в гетероструктуре и 2) изменением условий роста основного слоя SubPc на подслое, что приводит к образованию структурированного гетероперехода фталоцианин/фуллерен. Дальнейшее увеличение эффективности фотообразования в таких структурах может быть достигнуто за счет оптимизации материала верхнего барьерного (подкатодного) молекулярного слоя и проведения всего цикла изготовления и эксплуатации образцов в строго инертных условиях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-01106-а), Министерства образования и науки России (ГК 16.552.11.7007) и президиума РАН.

Список литературы

- [1] Ch.G. Claessens, D. Gonzalez-Rodriguez, T. Torres. Chem. Rev., **102**, 835 (2002).
- [2] G. Bottari, G. de la Torre, D.M. Guldi, T. Torres. Chem. Rev., **110**, 6768 (2010).

- [3] W. Wang, D. Placencia, N.R. Armstrong. *Organic Electron.*, **12**, 383 (2011).
- [4] T. Sakurai, T. Ohashi, H. Kitazume. *Organic Electron.*, **12**, 966 (2011).
- [5] C.C. Matheus, W. Michaelis, C. Kelting. *Synth. Met.*, **146**, 335 (2004).
- [6] Ch.-T. Chou, W.-L. Tang, Y. Tai. *Thin Sol. Films*, **520**, 2289 (2012).
- [7] H. Kumar, P. Kumar, R. Bhardwaj. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 015 103 (2010).
- [8] H. Gommans, T. Aernouts, B. Verreet. *Adv. Func. Mater.*, **19**, 3435 (2009).
- [9] J.L. Yang, S. Schumann, R.A. Hatton. *Organic Electron.*, **11**, 1399 (2010).
- [10] K.L. Mutolo, E.I. Mayo, B.P. Rand. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8108 (2006).
- [11] G.L. Pakhomov, V.V. Travkin, A.Yu. Bogdanova. *J. Porph. Phthal.*, **12**, 1182 (2008).
- [12] G.L. Pakhomov, L.G. Pakhomov, V.V. Travkin, M.V. Abanin, P.Y. Stakhira, V.V. Cherpak. *J. Mater. Sci.*, **45**, 1854 (2010).
- [13] G. Dennler, N.S. Sariciftci. *Proc. IEEE*, **93** (8), 1429 (2008).
- [14] B. Szczepanial, P. Bragiel. *Vacuum*, **46** (5), 465 (1995).
- [15] M. Ichikawa, E. Suto, H.-G. Jeon. *Organic Electron.*, **11**, 700 (2010).
- [16] C.W. Schlenker, V.S. Barlier, St.W. Chin. *Chem. Mater.*, **23**, 4132 (2011).
- [17] M. Riede, T. Mueller, W. Tress. *Nanotechnology*, **19**, 424 001 (2008).

Редактор Л.В. Беляков

Photovoltaic cells prototypes based on subphthalocyanine with lower buffer layer

*G.L. Pakhomov, V.V. Travkin, A.N. Tropanova,
E.A. Gudkov, Yu.N. Drozdov*

Institute for Physics of Microstructures,
Russian Academy of Sciences,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract Prototypical organic photovoltaic cells based on a planar 'subphthalocyanine/fullerene' heterojunction have been fabricated. Their current-voltage characteristics were measured and basic photovoltaic parameters were estimated. It was found out that morphology and conducting properties of photoactive phthalocyanine layer can be controlled by the insertion of molecular interlayer covering the anode, on which the deposition proceeds. If indium chloride phthalocyanine is used as interlayer material, the power conversion efficiency in the cells increases by 15 times.