

Тонкопленочные фотовольтаические ячейки на основе фталоцианина ванадила и фуллерена

© Г.Л. Пахомов,¹ В.В. Травкин,¹ А.Ю. Лукьянов,¹ П.И. Стахира,² Н.В. Костив²

¹ Институт физики микроструктур РАН,
607680 Нижегородская область, Россия

² Львовский национальный политехнический университет,
79013, Львов, Украина
e-mail: pakhomov@ipmras.ru

(Поступило в Редакцию 7 февраля 2012 г.)

Описано получение прототипов органических фотовольтаических ячеек, содержащих планарный гетеропереход „фталоцианин/фуллерен“. Измерены основные параметры фотопреобразования в таких структурах в зависимости от условий формирования молекулярного фотоактивного слоя (фталоцианина ванадила) и от материала подкатодного интерфейсного слоя. Показано, что изменения морфологии слоя фталоцианина ванадила в результате уменьшения скорости осаждения в вакууме приводят к росту КПД ячеек примерно на порядок.

Введение

Фталоцианин ванадила (PcVO) — один из базовых пигментов фталоцианинового ряда, отличающийся высокой термической и химической стабильностью в сочетании с интенсивным поглощением в ближней ИК-области [1]. В устройствах молекулярной электроники PcVO может применяться как полупроводник *p*-типа, фотосенсибилизатор, электрохромный материал и пр. [1–9]. Хорошо известно, что в тонких слоях существует несколько полиморфных модификаций PcVO, в которых неплоские (воронкообразные) молекулы PcVO упакованы в стопки с разной ориентацией молекул относительно друг друга и оси стопки. Соответственно пленки PcVO в разных фазах отличаются по спектральным характеристикам [3,7,10–16] и электропроводности [2–4,7–9]. Присутствие (доминирование) той или иной фазы зависит, главным образом, от условий формирования слоя, например, температуры подложки, скорости осаждения, наложения сильных магнитных полей и пр. или последующей термообработки.

Однако в литературе мало данных о том, как режим осаждения слоев PcVO влияет на фотовольтаические свойства гетероструктур на их основе, чему и посвящена

настоящая работа. В качестве модельной использовалась многослойная структура с прозрачным анодом из проводящего оксида и алюминиевым верхним катодом, содержащая стандартный планарный гетеропереход „фталоцианин/фуллерен“ (рис. 1). Дополнительно в структуру вводились буферные слои, что повышает стабильность и параметры фотопреобразования ячеек [5,6,17,18].

1. Эксперимент

В настоящей работе использовались следующие исходные вещества: 3-, 4-, 9-, 10-фталоцианин ванадила $C_{32}H_{16}V=ON_8$ (PcVO), фуллерен (C_{60}), трис-(8-гидроксиналонато-)алюминий $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$ (AlQ₃), пиронин Ж $C_{17}H_{19}ClN_2O$ (PyG) и алюминий (Al, 99.999%), все приобретены по каталогу фирмы Sigma-Aldrich. Образцы для измерений получались последовательным нанесением соответствующих слоев на стеклянные подложки со слоем прозрачного проводящего оксида индия-олова $In_2O_3:SnO_2$ (ITO) толщиной 15–30 нм и поверхностным сопротивлением 70–100 Ω/cm^2 (Aldrich) (рис. 1). Многослойные структуры были изготовлены методом термического испарения в вакууме ($5 \cdot 10^{-5}$ Torr) на установке ВУП-5М. Заслонка перед подложками открывалась по достижении температуры, соответствующей началу сублимации, для отсекаания возможных легколетучих примесей. Толщины (скорости напыления) слоев контролировались *in situ* по сдвигу частоты кварцевого пьезорезонатора, закрепленного непосредственно в зоне осаждения рядом с подложками, и *ex situ* — интерферометрически с помощью бесконтактного оптического профилометра TalySurf CCI2000 (Taylor & Hobson) или атомно-силового микроскопа (АСМ) (см. ниже). Слой ИТО (анод) частично стравливался для удобства присоединения прижимного контакта к верхнему металлическому электроду, который, в

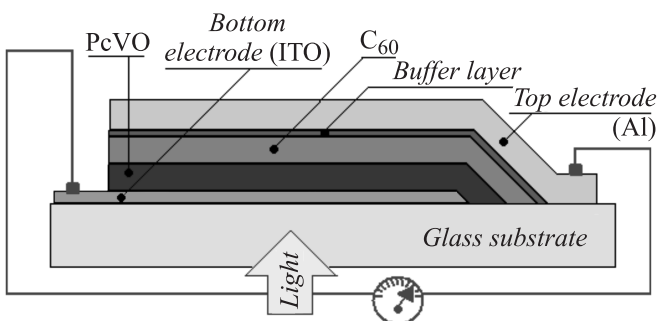


Рис. 1. Схема образцов.

свою очередь, наносился через теньевую маску (катод). В результате на одной пластине получалась серия полосковых образцов (прототипов фотовольтаических ячеек) с активной площадью 0.03 cm^2 .

Схематическое изображение образцов в поперечном сечении приведено на рис. 1. Первый фотоактивный слой PcVO (полупроводник p-типа) толщиной 35–40 nm получался при различных скоростях осаждения, которые регулировались скоростью нагрева тигля, положением заслонки и подложки. Здесь будут рассмотрены два предельных случая: быстрое осаждение со скоростью 0.22 nm/s (PcVO-f) и медленное осаждение со скоростью 0.02 nm/s (PcVO-s). Далее наносился слой C_{60} (полупроводник n-типа) толщиной 40 nm для формирования планарного гетероперехода, а затем перед напылением катода буферный слой AlQ_3 толщиной 7–8 nm (в ряде случаев — RuG , см. ниже) (рис. 1).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) пленок PcVO были измерены с помощью монохроматора МДР-41 (ЛОМО) в интервале 200–1800 nm с шагом в 1 nm. Колебательные спектры в интервале $500\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$ были записаны с помощью ИК-спектрометра с фурье-преобразованием ИНФРАЛИОМ ФТ-801 (LUMEX). Спектры рентгеновской дифракции (РД) получены на дифрактометре ДРОН-4М с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ излучения и графитовым монохроматором на отраженном пучке. Поверхностный рельеф пленок PcVO изучался методом АСМ на приборе SOLVER-P7 (NT-MDT) в полуконтактном режиме.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измерялись для образцов сразу же после изготовления помещенных в герметичную стальную заземленную кювету, наполненную чистым аргоном, для минимизации влияния атмосферы, возможной деградации, засветки и шумов при регистрации малых токов. Измерения проводились после выдерживания образцов в темноте не менее 2 h при различных скоростях развертки, времени ожидания в точке и диапазонах прямого и обратного смещений. Далее будут приводиться ВАХ для интервала 1.5–1.5 V с шагом 0.05 V через 0.2 s. Для освещения образцов (через открывающееся кварцевое окно в кювете) использовалась зеркальная лампа накаливания мощностью 40 W, при этом световой поток, падающий на образец, составлял около 20 mW/cm^2 (P_{in}). В каждой серии тестировались от 2 до 4 образцов. Более подробное описание методик измерения и получения образцов можно найти в предыдущих работах [18,19].

2. Результаты и обсуждение

2.1. Рентгенофазовый анализ (РД-спектры)

Как и ожидалось, исходя из анализа литературных данных (см., например, [2,9,20]), изменение скорости осаждения слоев PcVO на подложку приводит к различиям в их структуре. Быстрое осаждение приводит к формированию слабо кристаллических слоев: в

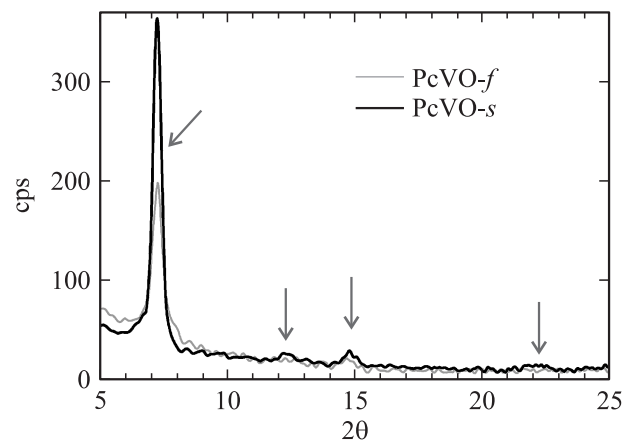


Рис. 2. РД-спектры пленок PcVO толщиной 200 nm на подложках ZnSe.

РД-спектре на рис. 2 можно уверенно выделить только один дифракционный максимум средней интенсивности около $2\theta = 7.4^\circ$ (возможно, следующий порядок отражения от этой же плоскости проявляется как очень слабый рефлекс в районе 15°). Угол 2θ соответствует расстоянию 1.2 nm, т.е. плоскости (010) для молекулярной упаковки PcVO в так называемой фазе II (триклинной). Пленка текстурирована, а наличие только пиков ($0k0$) указывает на ориентацию кристаллографической оси a параллельно подложке. Таким образом, преимущественное расположение индивидуальных молекул PcVO в слое — под углом к подложке, образуя вдоль ее поверхности более плотно упакованные „стопки“, оси которых ориентированы параллельно [2,4,6,10–12,16,21]. В случае фазы II стопки состоят из „димеров“, т.е. пар молекул „лицом к лицу“, поскольку молекула PcVO имеет неплоское строение и „лицом“ считается ванадийная группа.

Слои, полученные медленным осаждением, имеют лучшую и, возможно, более сложную (ср. [6]) кристаллическую структуру (рис. 2). Кроме упоминавшихся максимумов от ($0k0$) при 7.4° и 15° , интенсивность которых примерно вдвое выше, чем в первом случае, можно различить очень слабые пики при углах $2\theta = 12.5^\circ$ и в окрестности 22.4° (показаны стрелками на рис. 2), однако их отнесение ненадежно.

Как показано еще в ранних работах Гриффитса [13], на которые обычно и ссылаются большинство других авторов, в пленках PcVO резкого перехода от аморфной фазы к фазе I и далее к фазам II или III нет. Кроме того, доминирующая фаза может определяться и материалом подслоя, на который проводится осаждение [6,16,21]. Фаза II термодинамически более стабильна и образуется при равновесных условиях роста кристаллов (из паровой фазы или из раствора) или при нагревании фазы II, или даже в результате фотоиндуцированного фазового перехода I → II при температурах выше 100 K [20]. В [20] на основании беглого анализа литературы делается заключение, что фаза II образуется при повышенной

температуре подложки (до 50° – 100° С), хотя во многих случаях, и в том числе в наших экспериментах, образование фазы II может происходить при испарении на специально ненагреваемую подложку (а в [11], наоборот, фаза II получалась при осаждении на нагретую до 160° С подложку). Можно предположить, что при медленном осаждении молекулы PcVO будут иметь достаточно времени и энергии, чтобы за счет десорбции и диффузии при росте пленки занять стерически более выгодные позиции, образуя стабильную фазу II.

Поэтому, аналогично многим авторам [2,3,10,11,13,14], для двух рассматриваемых случаев на основании данных рентгеновской дифракции можно говорить о „слабокристаллических“ в одном и „высококристаллических“ слоях PcVO в другом случае (или „обогащенных фазой II“ [9,20]).

2.2. Колебательные ИК-спектры

Колебательные спектры пленок PcVO, осажденных с разными скоростями на прозрачные в ИК-области подложки ZnSe, приведены на рис. 3 (участок „отпечатков пальцев“ 500 – 1700 cm^{-1}). Как уже отмечалось другими авторами, на основании ИК-спектров затруднительно делать выводы о полиморфных переходах в пленках фталоцианинов, но в них можно обнаружить дополнительные свидетельства изменения взаимной ориентации молекул относительно друг друга или подложки [10,11,13–15]. В работе [22] приведено подробное отнесение основных полос в ИК-спектрах различных фталоцианиновых металлокомплексов, на основании этих данных 6 основных полос на рис. 3 с интенсивностью поглощения более 50% соответствуют (слева направо):

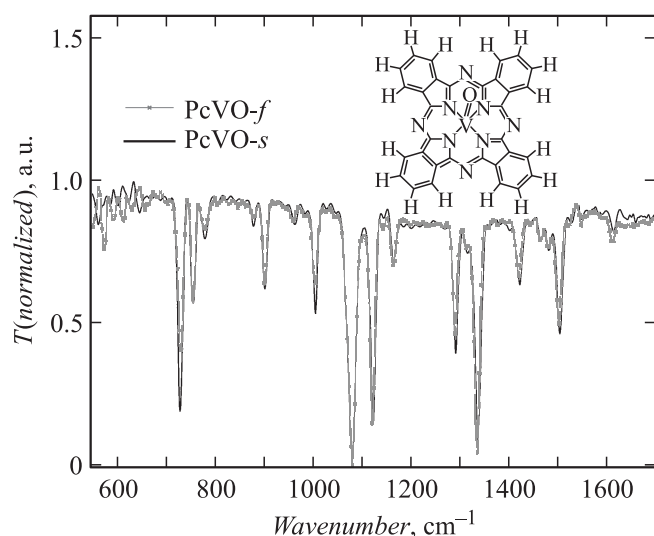


Рис. 3. ИК-спектры пленок PcVO толщиной 200 nm на подложках ZnSe. По оси Y — нормализованное пропускание в относительных единицах, по оси X — волновые числа в обратных сантиметрах. На вставке — молекулярная структура PcVO.

729 cm^{-1} — внеплоскостные деформационные колебания C–H;
 1079 cm^{-1} — деформационные плоскостные колебания $\text{C}_{\text{arom}}\text{—H}$;
 1120 cm^{-1} — плоскостные деформационные C–H;
 1288 cm^{-1} — сильные полностью симметричные колебания изоиндольных фрагментов;¹
 1334 cm^{-1} — колебания —C=C—N= (пиррольный фрагмент и мезоатомы азота);
 1500 cm^{-1} — колебания мезоатомов (мостиковых) азота.

В основном такое соотношение полос совпадает с встречающимся в цитируемой литературе [8,10,11,13–15,22–24], но существуют и другие варианты, в том числе и на основании теоретических расчетов. Так, например, полоса 1334 cm^{-1} может быть следствием валентных C–C-колебаний изоиндола [8,23,24], а 1288 cm^{-1} — плоскостных деформационных колебаний C–H [8]. Полоса 1120 cm^{-1} может объясняться и $\text{C}_{\alpha}\text{—C}_{\beta}$ -колебаниями [23], а 1080 cm^{-1} — валентными колебаниями изоиндола [24], в том числе $\text{C}_{\alpha}\text{—N}_{\alpha}\text{—C}_{\alpha}$ [23], или валентными (плоскостными) колебаниями C–N [10,11].

Сильную полосу около 1000 cm^{-1} (в нашем случае 1002 cm^{-1}) большинство авторов относит к валентным колебаниям связи V=O, хотя в работах [8,13,24] отмечается, что в этом районе оказываются и очень сильные колебания N–H, которые также чувствительны к ориентации молекул относительно подложки (полосы могут в принципе появляться как результат частичной деметаллизации комплекса в процессе термического испарения в вакууме).

Изменения в положении полос в ИК-спектрах пленок PcVO, полученных быстрым и медленным осаждением, сравниваются в табл. 1. Для полос, не перечисленных в табл. 1, значительных изменений не обнаружено.

Кроме того, изменяется и интенсивность полос, наиболее явно — 729 , 1002 и 1288 cm^{-1} (в порядке убывания), во всех случаях наблюдается усиление поглощения для пленок PcVO, полученных медленным осаждением. С одной стороны, в работах [11,13,14] действительно подчеркиваются изменения полос 730 и 1002 cm^{-1} как характерные для полиморфных переходов в PcVO (из фазы I в фазу II [11,13], или из аморфной в кристаллическую [14]). С другой стороны, нами не найдено сходства с весьма подробно описанными трансформациями ИК-спектров, например, в работах [7,13,15] при модификации фазового состава. Таким образом, на основании ИК-спектров, где наиболее заметно меняется интенсивность полос, связанных с колебаниями связей с внешними

¹ В отношении фталоцианинового лиганда изоиндольный фрагмент — это один из четырех „лепестков“ в структуре молекулы (см. вставку на рис. 3), т.е. бензо-пиррольный контур, содержащий в основном C–C-связи с несколько различающимися расстояниями между атомами. Чередующиеся —C—N— связи 16 атомов (из них 4 внешних мостиковых азота и 4 внутренних, пиррольных) образуют дышащее „окно“ вокруг атома металла, основной порфириновый хромофор.

Таблица 1. Положение некоторых полос в ИК-спектрах пленок PcVO

I	Волновое число, cm^{-1}						
PcVO- <i>f</i>	611.8 ср	628.4 ср	655.4 д	—	679.4 д	698.8 д	728.4 с
PcVO- <i>s</i>	600.8 ср	621.5 ср	644.3 д	667.8 сл	687.0 сл	702.2 сл	726.5 с
II	Волновое число, cm^{-1}						
PcVO- <i>f</i>	778.1 ср	793.3 п	809.9 п	827.1 сл	844.1 сл	860.4 сл	877.5 ср
PcVO- <i>s</i>	777.5 ср	—	—	821.6 сл	840.2 сл	856.1 сл	876.1 ср
III	Волновое число, cm^{-1}						
PcVO- <i>f</i>	918.2 сл	956.7 ср	1162.2 с	—	1356.1 сл	1357.3 сл	1378.8 сл
PcVO- <i>s</i>	922.5 сл	960.8 ср	1160.9 с	1182.3 сл	1357.4 сл	1378.8 сл	1378.8 сл
IV	Волновое число, cm^{-1}						
PcVO- <i>f</i>	—	1443.7 сл	1479.6 ср	1521.0 сл	1547.2 сл	1557.4 сл	1561.5 сл
PcVO- <i>s</i>	1398.8 сл	1439.6 сл	1478.1 ср	1523.7 сл	1544.4 сл	1561.5 сл	1561.5 сл

Примечание. с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, п — плечо, д — дублет.

атомами молекулы (C–H и V=O), можно с некоторой осторожностью констатировать изменение взаимной ориентации (или плотности упаковки) молекул.

2.3. Электронные спектры поглощения (ЭСП)

Для тонких пленок PcVO ($< 100 \text{ nm}$) обычные рентгеновские и инфракрасные спектры измеряются на пороге чувствительности аппаратуры, что приводит к невысокой интенсивности полезного сигнала и высокому уровню шумов (ср. рис. 2, 3). Изготавливать специально для таких измерений более толстые образцы не всегда целесообразно, поскольку структура пленок фталоцианинов может изменяться с толщиной, и применимость данных, полученных для толстых образцов, к реально используемым в устройствах с тонким и ультратонким слоями будет вызывать сомнение. В этом случае оптическая спектроскопия в УФ- и видимой областях, где лежат основные очень интенсивные электронные переходы в молекуле, кажется наиболее удобным методом

спектрального анализа, в том числе и для наблюдения фазовых превращений [3,7,10–16,26].

ЭСП пленок PcVO, как и спектры других металлофталоцианиновых комплексов, состоят из ряда очень интенсивных полос, наиболее важные из которых соответствуют π – π^* -переходам 18-электронной сопряженной системы –C–N– макроцикла (рис. 4). Это полоса Soré (340–360 nm) и Q-полоса (650–850 nm), для которых наблюдается так называемое давидовское расщепление, связанное с межмолекулярным взаимодействием и различным расположением молекул относительно друг друга в элементарной ячейке [25]. Как и у многих неплоских металлокомплексов фталоцианина в кристаллическом состоянии, расщепление Q-полосы весьма значительно, а ее правый край заходит в ближнюю ИК-область так, что ненулевое поглощение наблюдается даже на длинах волн более 1000 nm.

В коротковолновой части спектра находятся C-полоса (около 210–215 nm), определяющаяся в основном бензольным поглощением, и L-полоса, которая видна как правое плечо у C-полосы около 250–260 nm. Кроме того, около 290 nm заметна очень слабая N-полоса, которая связывается с присутствием центрального атома металла и относится к d – π^* -переходам [10,25].

Как видно из рис. 4, высокоэнергетичные переходы в молекулах PcVO практически остаются без изменений — положение C-, L- и B-полос сохраняется в спектрах пленок, осажденных с разными скоростями. А вот профиль Q-полосы имеет четкие визуальные различия: основной максимум мультиплета смещается почти на 100 nm в длинноволновую область для медленно осажденных пленок (рис. 4). Во многих работах такое характерное изменение профиля Q-полосы связывается с полиморфным переходом из метастабильной фазы I в фазу II (см. выше).

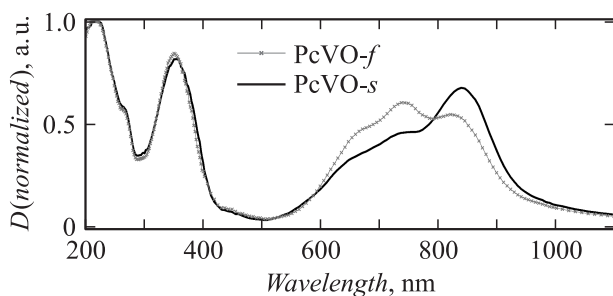


Рис. 4. ЭСП пленок PcVO толщиной 50 nm в УФ-, видимой и ближней ИК-областях на кварцевом стекле. На участке 1100–1800 nm поглощение незначительно и не обнаружено каких-либо различий для двух типов пленок.

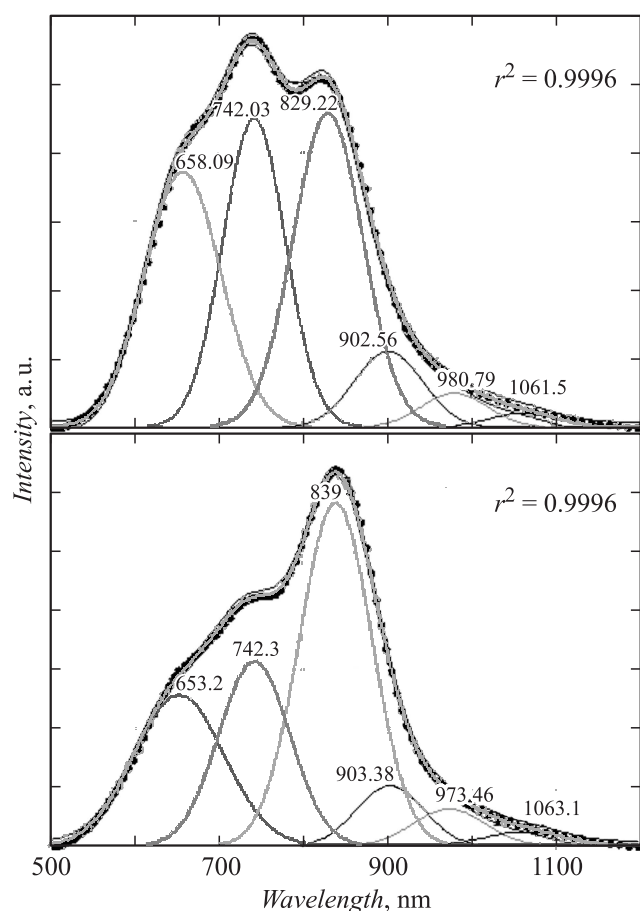


Рис. 5. Тонкая структура Q -полосы.

Таблица 2. Положения максимумов пиков, составляющих Q -полосу в спектре пленок PcVO , как показано на рис. 5

Образец	Длина волны, nm					
	1	2	3	4	5	6
PcVO-f	658.1	742.0	829.2	902.6	980.8	1061.5
PcVO-s	653.2	742.0	839.0	903.38	973.5	1063.1

Для более детального понимания происходящих изменений было проведено разделение контура спектра на гауссовские составляющие [12] (рис. 5). Часто используемые в спектроскопии функции Лоренца оказались менее подходящими. С очень хорошей точностью (коэффициент корреляции лучше, чем 0.9995) Q -полоса в спектре пленок PcVO может быть представлена в виде 6 компонент, как это показано на рис. 5. Положение максимумов компонент приведено в табл. 2. В процедуре аппроксимации допускалось незначительное варьирование максимальной ширины пика на полувысоте (FWHM), а положение первого коротковолнового максимума было одинаковым для обоих спектров. Со структурной точки зрения, увеличение числа расщеплений Q -полосы может быть объяснено снятием вырождения с некоторых электронных переходов вследствие сильного и направленного взаимодействия соседних молекул, которое нарушает

симметрию комплекса и даже приводит его к пространственной деформации [15].

Как следует из сравнения спектров на рис. 5 и данных в табл. 2, при переходе от быстрого осаждения к медленному изменяется лишь относительная интенсивность составляющих Q -полосу гауссовых пиков, но не происходит ни появления новых или исчезновения старых максимумов, ни их смещения по длине волны (ср. [20]). Наблюдаются лишь небольшие (2–4 nm) разнонаправленные сдвиги трех длинноволновых пиков, однако, учитывая их малую интенсивность и расположение в размытом „хвосте“ красной части Q -полосы (рис. 5), эти изменения нельзя считать принципиальными. Наиболее заметным является уменьшение интенсивности двух коротковолновых пиков 655 ± 2 и 740 ± 1 nm и увеличение интенсивности двух длинноволновых пиков 831 ± 2 и 963 ± 2 nm.

Изменение относительной интенсивности полос в спектре может быть связано с изменением ориентации молекул относительно подложки, т.е. с текстурированием слоя при медленном осаждении, что косвенно подтверждается ИК- и РД-спектрами. Отсутствие существенных сдвигов максимумов поглощения свидетельствует о том, что не происходит изменения в расположении молекул в элементарной ячейке относительно друг друга, что сказалось бы на величине давидовского расщепления или количестве суб-полос.

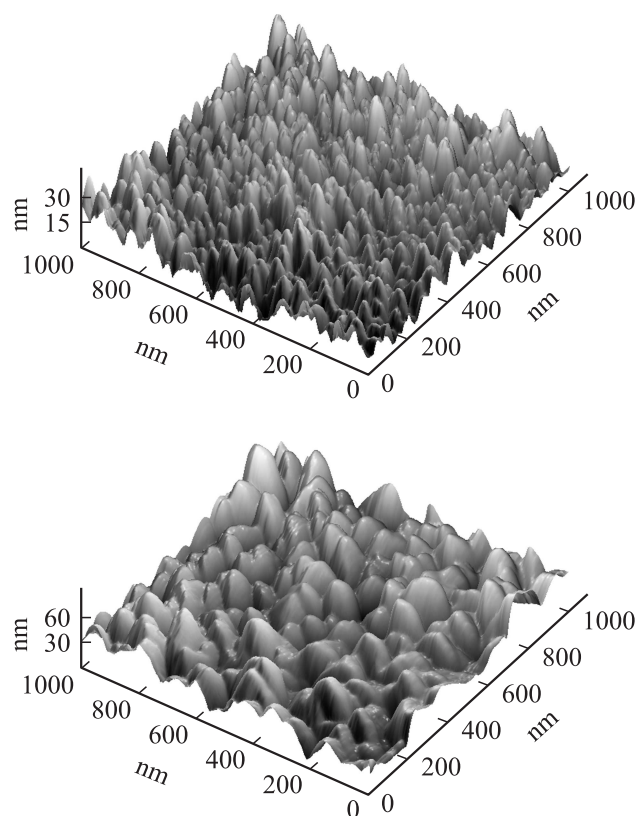


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности пленок, PcVO-f (вверху), PcVO-s (внизу).

2.4. Поверхность

На рис. 6 приведены 3D-изображения поверхности пленок PcVO, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Поверхность имеет выраженный холмообразный рельеф, что типично для вакуумно-осажденных пленок фталоцианинов [2,10,21]. Наиболее вероятно, что „холмы“ образуют сросшиеся кристаллиты или образования из кристаллитов, поскольку огранка или выделенная ориентация (наклон) относительно подложки не очевидны. Даже при самых низких скоростях осаждения, в том числе на разные материалы подложки, не наблюдалось роста больших плоских кристаллитов или террас, как это описано в [2] для осаждения на нагретые подложки.

Из рис. 6 заметны различия в топологии для PcVO-*f* и PcVO-*s*: перепад высот у пленок, полученных быстрым осаждением, меньше, а средний диаметр и высота топологических объектов („зерен“ или холмов) равны 60 и 15 nm. Для пленок, полученных медленным осаждением, средний диаметр „зерен“ составляет 100 nm, а высота 30–40 nm, при этом более заметна огранка их верхней части (рис. 6). Таким образом, во втором случае поверхность гораздо менее гладкая, что подтверждается статистикой: средняя квадратичная шероховатость поверхности $Sq(RMS)$ равна 6.2 и 11.6 nm соответственно. Эта тенденция сохраняется (только менее явно) и в более тонких слоях (до 40 nm).

Таким образом, по данным различных структурных методов (рентгеновская дифракция, оптические спектры, микроскопия) нельзя однозначно отнести описанные далее особенности фотоэлектрических характеристик образцов к различным полиморфным состояниям пленок PcVO-*f* и PcVO-*s*, как это может показаться на первый взгляд, особенно по ЭСП в видимой области. Скорее следует говорить об изменениях их морфологии (в фазе II), главным образом — ориентации молекул и развитости поверхности, что в конечном счете определяет свойства границы с осаждаемым далее *n*-слоем фуллерена при образовании гетероперехода.

2.5. Фотоэлектрические измерения

Предварительные измерения удельной проводимости при комнатной температуре (σ) пленок PcVO, осажденных на диэлектрические подложки со встречно-штырьевыми омическими контактами (т.е. в направлении, параллельном подложке), показывают, что для пленок PcVO-*s* темновая проводимость в 2 раза выше, чем для пленок PcVO-*f*, и во столько же выше отклик σ на внешнее освещение. Это, скорее всего, связано с ростом подвижности носителей заряда (дырок [3,5,6,21]) в более упорядоченных пленках PcVO-*s*. При вынесении на воздух разница становится менее заметной. Величины, полученные для пленок с планарными контактами (проводимость измеряется в направлении параллельно подложке), могут и не совпадать с таковыми для пленок с „сэндвичевыми“ контактами (проводимость измеряется в вертикальном направлении) по целому ряду

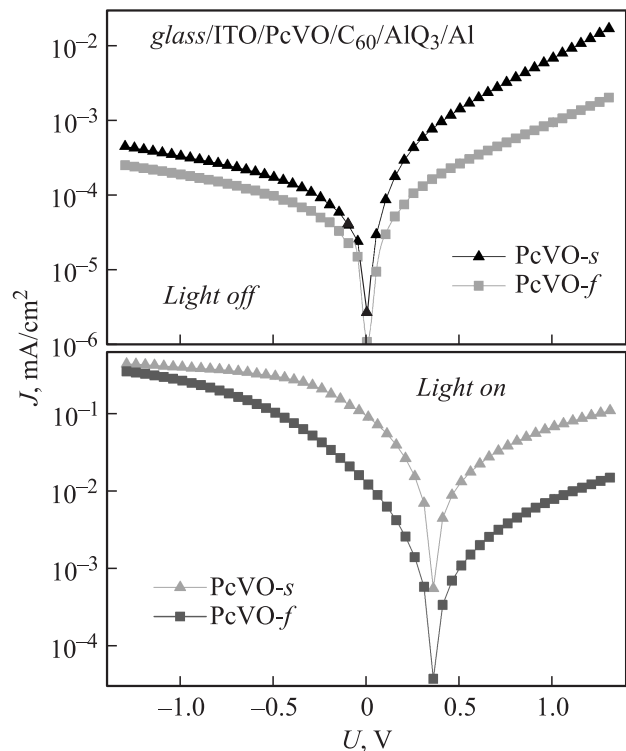


Рис. 7. ВАХ фотовольтаических ячеек со слоем PcVO, осажденным с разными скоростями в темноте (сверху) и при освещении (снизу).

причин. К ним относятся: различия в структуре пленок, осаждаемых на диэлектрик и металл [12], анизотропия проводимости в кристаллитах PcVO [21] и др.

На рис. 7 приведены темновые ВАХ для фотовольтаических ячеек на основе планарного гетероперехода „PcVO/фуллерен“ (см. рис. 1 и разд. 1).

Ячейки с медленно осажденным слоем PcVO показывают лучшие диодные свойства: коэффициент выпрямления RR (отношение токов на прямой и обратной ветках при напряжении 1 V) равен 20, в то время как для ячеек со слоем PcVO-*f* $RR = 5$. Ток при освещении (рис. 7) превышает темновой ток в 10 и 8 раз на прямой и в $1.2 \cdot 10^3$ и $1.41 \cdot 10^3$ раз на обратной ветке соответственно (при 1 V).

Параметры ячеек приведены в табл. 3. Величины эффективности фотопреобразования (обычно обозначается как η), т.е. КПД ячейки, здесь невелики — меньше десятой доли процента. Это неудивительно, принимая во внимание отсутствие толщинной, химической и морфологической оптимизации слоев и схемы самой ячейки, а именно, введения высокоэффективных буферных слоев или оптических спейсеров [6,18,26]. Кроме того, не поддерживались строго безвоздушные условия (которые важны для улучшения параметров), поскольку образцы кратковременно выносились на воздух сразу после изготовления. Тем не менее результаты из табл. 3 и зависимости на рис. 7 ясно показывают, что изменение скорости осаждения, а следовательно, и морфологии фотоактивного слоя PcVO и самого гетероперехода вызывает изменение КПД ячейки примерно на порядок.

Таблица 3. Некоторые параметры полученных ячеек

Ячейка	Параметр			
	J_{sc} , mA/cm ²	U_{oc} , mV	FF^*	η^{**} , %
ITO/PcVO = s/C ₆₀ /AlO ₃ /Al	0.012	355	0.15	0.003
ITO/PcVO = f/C ₆₀ /AlO ₃ /Al	0.09	350	0.18	0.028
ITO/PcVO = f-s/C ₆₀ /AlO ₃ /Al	0.15	365	0.28	0.077
ITO/PcVO = s/C ₆₀ /PyG/Al	0.22	370	0.20	0.081

Примечание. FF^* — коэффициент заполнения (фил-фактор), равен:

$$FF = \frac{U_{max}}{U_{oc}} \frac{J_{max}}{J_{sc}},$$

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 на образец светового потока, P_{out} — электрическая мощность, вырабатываемая ячейкой. η^{**} — эффективность преобразования мощности (КПД), рассчитанная по формуле

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{max}U_{max}}{P_{in}} = \frac{FFJ_{sc}U_{oc}}{P_{in}}.$$

Так как пара донор–акцептор, образующая гетеропереход, не изменяется, величина эдс холостого хода U_{oc} остается примерно одинаковой во всех случаях. Поэтому на КПД ячейки влияет форма ВАХ (т.е. коэффициент заполнения FF) и ток короткого замыкания J_{sc} [18] (рис. 8). На основе тех же самых соединений дальнейшее повышение КПД может быть достигнуто при использовании подслоя быстро осажденного PcVO (~ 8–10 nm) для роста основного слоя (20–25 nm), осажденного с малой скоростью — структура с PcVO-*f-s* в табл. 3. Поверхность такого двойного слоя имеет несколько большую шероховатость, примерно на 10% по данным АСМ, а КПД ячейки с подслоем увеличивается примерно в 3 раза. Очевидно, положительным фактором служит само наличие буферного слоя, приводящее, например, к концентрации светового потока в трехслойной ячейке и/или к улучшению инжекции с ITO-электрода

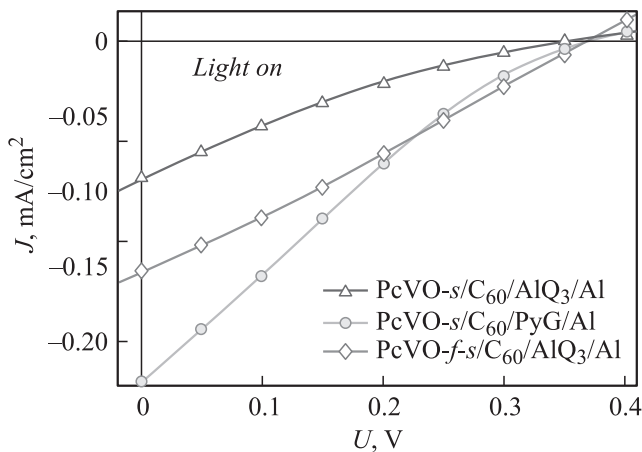


Рис. 8. IV квадрант ВАХ для прототипов фотовольтаических ячеек при освещении в линейных координатах (см. текст).

за счет оптимизации границ раздела ITO/PcVO-*f* и PcVO-*f*/PcVO-*s*.

Кроме того, в табл. 3 и на рис. 8 показано изменение характеристик ячейки при замене верхнего буферного слоя AlQ₃ на слой пиронина такой же толщины (PyG). Как известно, пиронин может служить *n*-допантом в однослойных структурах [27,28], транзисторах [28,29] или прототипах многослойных солнечных ячеек [30,31] на основе слоев периленовых производных или фуллерена. При этом в процессе термовакuumного осаждения молекулярная структура катионного красителя претерпевает определенные изменения [27,28]. В нашем случае помимо защитного действия подкатодного слоя часть молекул PyG (вернее их лейко-форма [27]), вероятно, диффундирует в слой C₆₀, допируя его. Поэтому ячейки с верхним слоем PyG, хотя и имеют меньший коэффициент заполнения, но за счет увеличивающегося тока короткого замыкания показывают больший КПД (табл. 3). В этой связи интересны данные работы [28], где ультратонкий слой кобальтоцеенового комплекса (тоже *n*-допанта), со-осажденного с фуллереном, вводился в подкатодную область ячеек с планарным гетеропереходом PcCu/C₆₀ и серебряным катодом, что также приводило к улучшению параметров фотопреобразования.

3. Заключение

В настоящей работе исследовано строение тонких пленок фталоцианина ванадила (PcVO), полученных осаждением в вакууме с разными скоростями, в предельных случаях — 0.02 и 0.22 nm/s. Установлено, что пленки PcVO-*s*, полученные при медленном осаждении, соответствуют фазе II с большей кристалличностью, имеют более развитый рельеф поверхности и лучшие проводящие свойства. Различия в морфологии, а следовательно, и в транспортных свойствах слоев, в свою очередь, приводят к тому, что эффективность преобразования для прототипов фотовольтаических ячеек с планарным гетеропереходом *p*-PcVO-*s*/*n*-C₆₀ различается примерно на порядок.

Авторы выражают благодарность Ю.Н. Дроздову за проведение рентгеновских измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке президиума РАН (Программа № 8) гранта РФФИ № 12-02-01106-а и Минобрнауки РФ по ГК 16.552.11.7007.

Список литературы

- [1] Grammatica S., Mort J. // Appl. Phys. Lett. 1981. Vol. 38. N 6. P. 445–446.
- [2] Yu X.J., Xu J.B., Cheung W.Y., Ke N. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. P. 103 711.
- [3] Santos L.F., Faria R.M., Del Cano T., de Saja J.A., Constantino C.J.L., Amorim C.A., Mergulhao S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol. 41. P. 125 107.

- [4] Pan Y.-L., Liao X.-D., Wu Y.-J., Chen L.-B., Zhao Y.-Y., Shen Y.-H., Li F.-M., Shen S.-Y., Huang D.-Y. // *Thin Sol. Film.* 1998. Vol. 324. P. 209–213.
- [5] Pfeiffer M., Beyer A., Plonnigs B., Nollau A., Fritz T., Leo K., Schlettwein D., Hiller S., Wöhrle D. // *Sol. Ener. Mater. Solar Cells.* 2000. Vol. 63. P. 83–99.
- [6] Sakurai T., Ohashi T., Kitazume H., Kubota M., Suemasu T., Akimoto K. // *Organic Electron.* 2011. Vol. 12. P. 966–973.
- [7] Silver J., Lukes P., Hey P., Ahmet M.T. // *J. Mater. Chem.* 1991. Vol. 1. N 5. P. 881–888.
- [8] Seoudi R., El-Bahy G.S., El Sayed Z.A. // *J. Molec. Struct.* 2005. Vol. 753. P. 127–134.
- [9] Minami M., Asai M. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. Vol. 26. N. 10. P. 1754–1758.
- [10] Kolotovska V., Friedrich M., Zahn D.R.T., Salvan G. // *J. Cryst. Growth.* 2006. Vol. 291. P. 166–174.
- [11] Pan Y.L., Wu Y.J., Chen L.B., Zhao Y.Y., Shen Y.H., Li F.M., Shen S.Y., Huang D.H. // *Appl. Phys. A.* 1998. Vol. 66. P. 569–573.
- [12] Ru J., Kojima K., Mizutani T., Ochiai S. // *Jap. J. Appl. Phys.* 2010. V. 49. P. 01AE07.
- [13] Griffiths C.H., Walker M.S., Goldstein P. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1976. Vol. 33. P. 149–170.
- [14] Del Cano T., Parra V., Rodriguez-Mendez M.L., Aroca R.F., De Saja J.A. // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 246. P. 327–333.
- [15] Mizuguchi J., Rihs G., Karfunkel H.R. // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. P. 16 217–16 227.
- [16] Nanai N., Yudasaka M., Ohki Y. // *Thin Sol. Film.* 1995. Vol. 265. P. 1–2.
- [17] Stakhira P.Y., Pakhomov G.L., Cherpak V.V., Volynyuk D., Luka G., Godlewski M., Guziwicz E., Hotra Z. // *Centr. Eur. J. Phys.* 2010. Vol. 8. N 5. P. 798–803.
- [18] Lin C.-F., Zhang M., Liu S.-W., Chiu T.-L., Lee J.-H. // *Int. J. Mol. Sci.* 2011. Vol. 12. N 1. P.476–505.
- [19] Pakhomov G.L., Pakhomov L.G., Travkin V.V., Abanin M.V., Stakhira P.Y., Cherpak V.V. // *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. N 7. P. 1854–1858.
- [20] Fronk M., Bräuer B., Zahn D.R.T., Salvan G. // *Thin Sol. Film.* 2008. Vol. 516. P. 7916–7920.
- [21] Li L., Tang Q., Li H., Hu W. // *J. Phys. Chem. B.* 2008. Vol. 112. P. 10 405–10 410.
- [22] Зиминов А.В., Рами С.М., Теруков Е.И., Трапезникова И.Н., Шаманин В.В., Юрпе Т.А. // *ФТП.* 2006. Т. 40. Вып. 10. С. 1161–1166.
- [23] Basova T.V., Kiselev V.G., Schuster B.-E., Peisert H., Chasse T. // *J. Raman Spectrosc.* 2009. Vol. 40. P. 2080–2087.
- [24] Zhang X., Zhang Y., Jiang J. // *Spectrochim. Acta A.* 2004. Vol. 60. P. 2195–2200.
- [25] van Faassen E.E., Schlettwein D. *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, Ed. by H.S. Nalwa. Vol. 3: *Supramolecular Photochemistry.* P. 355–409.
- [26] Chan C.K., Zhao W., Kahn A., Hill I.G. // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94. P. 203 306.
- [27] Chan C.K., Kim E.-G., Bredas J.-L., Kahn A. // *Adv. Funct. Mater.* 2006. Vol. 16. P. 831–837.
- [28] Werner A., Li F., Harada K., Pfeiffer M., Fritz T., Leo K., Machill S. // *Adv. Funct. Mater.* 2004. Vol. 14. N 3. P. 255–260.
- [29] Oh J.H., Wei P., Bao Zh. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 97. P. 243 305.
- [30] Werner A.G., Li F., Harada K., Pfeiffer M., Fritz T., Leo K. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 82. N 25. P. 4495–4497.
- [31] Maennig B., Drechsel J., Gebeyehu D., Simon P., Kozłowski F., Werner A., Li F., Grundmann S., Sonntag S., Koch M., Leo K., Pfeiffer M., Hoppe H., Meissner D., Sariciftci N.S., Riedel I., Dyakonov V., Parisi J. // *Appl. Phys. A.* 2004. Vol. 79. N 1. P. 1–14.