

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ФОРМИРОВАНИЯ
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ СУБФТАЛОЦИАНИН
ХЛОРИДА БОРА/ФУЛЛЕРЕН НА ИХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА**

© 2012 г. В.В. ТРАВКИН, Э.А. ГОРБУНОВ, Е.Ю. ГУДКОВ, П.А. ЛУЧНИКОВ

Московский государственный технический университет радиотехники,
электроники и автоматики,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт физики микроструктур РАН», г. Нижний Новгород

Введение

Одним из перспективных направлений органической электроники является создание фотовольтаических преобразователей (ОФП). Здесь основные усилия разработчиков направлены на оптимизацию технологий производства ячеек ОФП на основе небольшого ряда хорошо изученных, устойчивых и известных по своим свойствам органических молекулярных материалов. Известно, что внешние факторы такие как состав атмосферы, температура воздуха и уровень освещенности оказывают определяющее влияние на стабильность характеристик органических ОФП [1, 2]. В ряде работ показано, что воздействие повышенной температуры до 170 °С на пленки фталоцианинов преобразует их структуру и приводит к структурному фазовому переходу свежей аморфной или поликристаллической структуры пленки полимера. Такое изменение оказывает сильное влияние на морфологию поверхности слоя и способствует повышению электрической проводимости слоя пленки [3], поскольку технологический отжиг свежего слоя получаемой пленки полимера может увеличивать шероховатость её поверхности. Такие изменения структуры слоя нанесении последующего слоя гетероструктуры, следующего компонента, может привести к увеличению эффективной площади гетероперехода в ячейке ОФП [4]. Указанные явления рассмотрены для многослойных структур на основе фталоцианинов полученных на «жестких» неорганических подложках, а для пленок в ОФП на «гибких» органических полимерных подложках мало изучены [5].

В настоящей работе рассмотрены процессы влияния технологических факторов формирования органических гетероструктур субфталоцианин/фуллерен на фотоэлектрические свойства ОФП, нанесенных на стеклянные и органические подложки.

Экспериментальная часть

На Рис. 1 представлена схемная модель гетероструктуры на основе тонких пленок органического полупроводника, металла и структуры с планарным гетеропереходом. Гетероструктура формировалась методом осаждения в вакууме при термическом испарении исходных компонентов из кварцевого или вольфрамового тиглей (при давлении $\sim 10^{-6}$ мм.рт.ст.) на установке ВУП-5М. В качестве *p*-слоя использовался субфталоцианин хлорида бора $C_{24}N_6H_{12}BCl$ толщиной 6...15 нм, а в качестве *n*-слоя - фуллерен C_{60} толщиной 40...50 нм. В качестве ориентирующего подслоя использовался фталоцианин хлорида индия $C_{32}N_8H_{16}InCl$ толщиной 5 нм. Верхние металлические контакты формировались из алюминия путем термического нанесения через маску с площадью

контактов $\sim 0,03 \text{ см}^2$ и толщиной 70...100 нм. Скорость осаждения пленки регулировалась скоростью нагрева тигля и положением относительно него подложки с заслонкой и составляла для SubPcBCl и C_{60} соответственно 0,3 и 0,25 $\text{Å}/\text{с}$. Заслонка так же использовалась как отсекающий возможного молекулярного потока более легколетучих примесей при предварительной очистке испаряемого вещества.

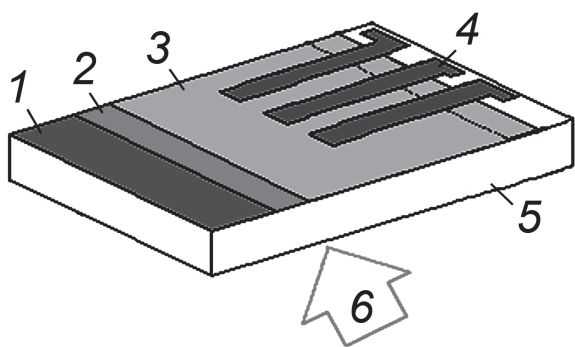


Рис. 1. Схематическое изображение прототипов ОФЭ. 1 – ITO, 2 – SubPcBCl, 3 – C_{60} , 4 – металлический электрод, 5 – подложка, 6 – освещение

В качестве подложек использовались стеклянные или лавсановые пластины, покрытые прозрачным электропроводящим двойным оксидом индия-олова $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ с поверхностным электрическим сопротивлением 80...100 $\text{Ом}/\text{см}^2$. Для получения рентгеновских спектров органических пленок использовались селенид-цинковые пластины. С целью

превращения аморфной пленки в поликристаллическую часть свежих осажденных пленок SubPcBCl отжигали на воздухе 30 мин при температуре 90 $^\circ\text{C}$ [6].

Толщина пленок в процессе осаждения контролировалась пьезорезонансными микровесами (частотомер Sinometer VC2000, совмещенный с кварцевым резонатором АТ-среза собственной частоты 10 МГц), калиброванными на различные материалы с помощью бесконтактного интерферометра белого света Talysurf CCI 2000.

Спектры рентгеновской дифракции пленок снимались на дифрактометре Bruker D8 Discover. Фотоэлектрические измерения проводились в металлической экранированной газовой кювете в атмосферах аргона или лабораторного воздуха на характеристикографе Keithley 2000 в темноте и при освещении. В качестве источника света использовалась лампа накаливания с вольфрамовой спиралью потребляемой мощности 40 Ватт и мощностью излучения в диапазоне 200...2500 нм в 20 $\text{мВт}/\text{см}^2$. Мощность излучения измерялась с помощью прибора VCN-2 с графитовым фотодетектором.

Результаты исследований и их обсуждение

Исследовались пять серий различных образцов с планарным гетеропереходом «субфталоцианин – фуллерен»: ОФЭ с неотжженным или отожженным SubPc-слоями на стеклянной или лавсановой подложках, а так же отдельная серия, в которой SubPc-слой осаждался на предварительно осажденный на стеклянную подложку ультратонкий подслой InClPc толщиной 5 нм. В последней серии образцов исследовалось влияние ориентирующего подслоя и способа нанесения верхнего металлического контакта к фуллерену.

Ниже рассмотрены вопросы влияния термического отжига на вольт-амперные характеристики и рабочие параметры многослойных тонкопленочных ОФЭ с планарным гетеропереходом, сформированных на стеклянных и лавсановых подложках.

В Табл. 1 представлены результаты исследований параметров ОФЭ на стеклянных подложках с верхними электродами, полученные нанесением термическим и магнетронным напылением алюминия. Измерения проводились: (1) – в аргоне, и (2) – на воздухе.

Согласно данным, представленным в Табл. 1, термический отжиг слоя субфталоцианина образцов (I), осажденного на стеклянные подложки, приводит к заметному росту э.д.с. холостого хода (х.х.) почти в два раза, а тока короткого замыкания (к.з.) увеличивается практически в десять раз при результирующей эффективности фотопреобразования в ~ 50 раз. Это может быть связано со структурированием SubPc-слоя при отжиге, что улучшает структурное качество гетероперехода [6].

Параметры ОФП на стеклянных подложках при измерении
в аргоне – 1 и на воздухе – 2

Образец (на стекле) ↓	Параметр →	V_{oc} , мВ	J_{sc} , мА/см ²	FF, %	к.п.д. η , %
I. ITO/ SubPcBCl(отож)/C ₆₀ / Al – терм. (1)		338	0,29	38,5	0,19
II. ITO/ SubPcBCl(отож)/C ₆₀ / Al – терм. (2)		250	0,154	20,5	0,04
III. ITO/ SubPcBCl(неотож)/C ₆₀ / Al – терм. (1)		163	0,024	20,5	0,004
IV. ITO/InClPc/SubPcBCl(неотож)/C ₆₀ /Al – терм. (1)		430	0,15	19	0,06
V. ITO/InClPc/SubPcBCl(неотож)/C ₆₀ /Al – терм. (2)		430	0,051	19,4	0,02
VI. ITO/InClPc/SubPcBCl(неотож)/C ₆₀ /Al – магн. (1)		190	0,04	19	0,007

При измерении образцов с отожженными SubPc-слоями сначала в аргоне, а затем на воздухе (I и II) наблюдается падение как э.д.с. х.х., так и тока к.з. Это связано с диффузией кислорода в область гетероперехода и ухудшением процессов разделения заряда, а так же, вероятно, с образованием ультратонкой пленки оксида алюминия на границе раздела «фуллерен-металл». Профиль ВАХ на воздухе (Рис. 2) становится S-образным, значительно падает коэффициент заполнения, характеризующий последо-

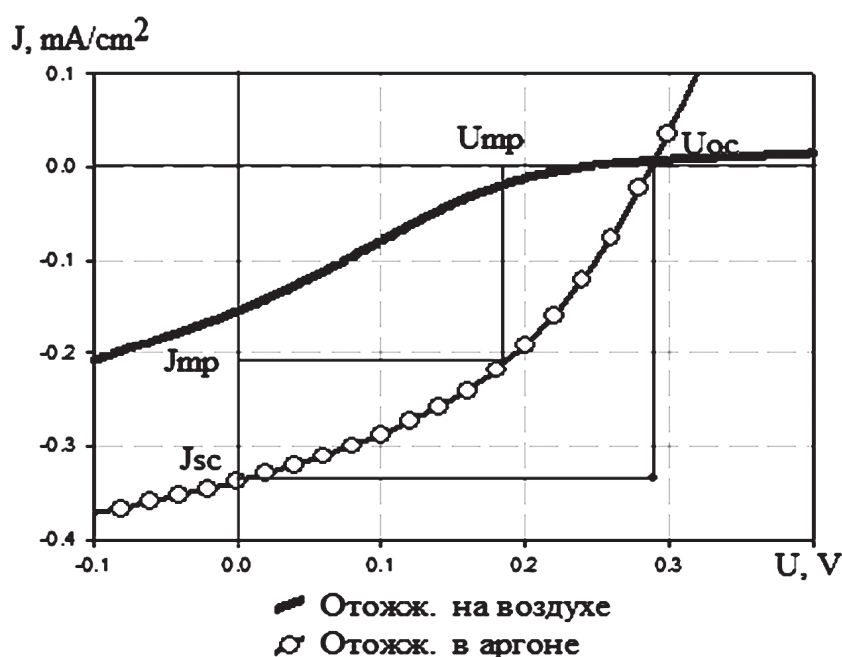


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики ОФП на стеклянных подложках с отожженными SubPc - слоями, измеренных в аргоне и на воздухе с верхним алюминиевым электродом

вательные (увеличение) и шунтовые (уменьшение) сопротивления в образце. Следовательно, значительно падает и к.п.д. образца.

Сравнивая структуры III и IV, можно отметить увеличение э.д.с. х.х. (430 мВ) при осаждении SubPc на подслой InClPc, который так же как и отжиг может оказывать ори-

ентирующее действие на растущую изначально аморфную пленку субфталоцианина и расширять спектральный диапазон чувствительности многослойной структуры.

Сравнивая образцы IV и V, измеренные в аргоне и на воздухе можно, как и в случаях I и II отметить чувствительность тока к.з. к составу атмосферы – он уменьша-

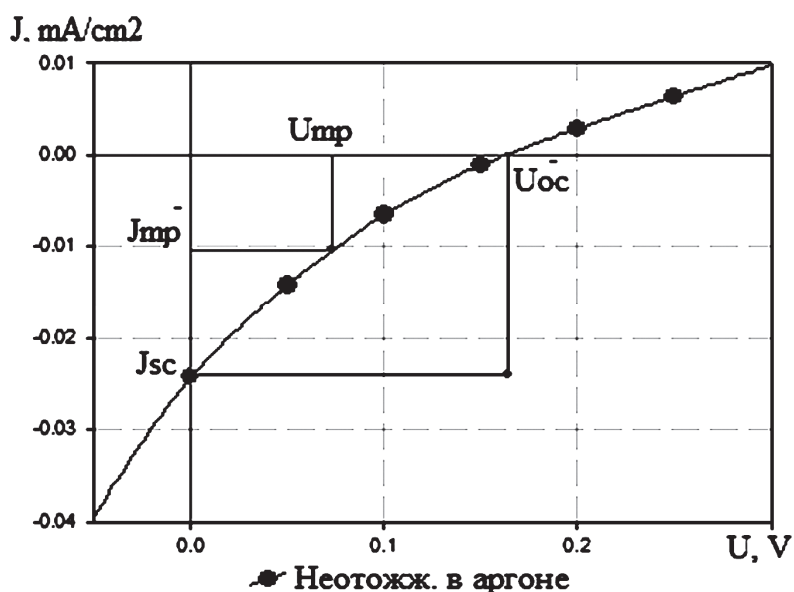


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика ОФП на стеклянной подложке с неотожженным SubPc-слоем.

ется при выносе образца на воздух. Профиль ВАХ образца III имеет изгиб в обратную сторону по сравнению с образцом I (Рис. 2 и Рис. 3).

Подводя итоги по сериям ОФП на стеклянных подложках можно отметить, что лучшее к.п.д. достигается у образцов структуры ITO/SubPcBCl(отож)/C₆₀/Al с термическим напылением алюминия в аргоне. Вынесение изготовленных ОФП различной конфигурации на воздух (II и V) приводит к значительному уменьшению к.п.д.

Образец VIII отличается от VII хранением в аргоне в течение суток с момента измерения образца VII (см. Табл. 2).

Таблица 2

Параметры ОФП подложке из лавсана с верхним термическим алюминиевым электродом, измеренные в аргоне

Образец (на лавсане) ↓	Параметр →	V _{oc} , мВ	J _{sc} , мА/см ²	FF, %	к.п.д. η, %
VII. ITO/ SubPcBCl(неотож)/C ₆₀ / Al – терм.		600	0,5	52	0,78
VIII. ITO/ SubPcBCl(неотож)/C ₆₀ / Al – терм. (24 ч)		470	0,465	42,3	0,46
IX. ITO/ SubPcBCl(отож)/C ₆₀ / Al – терм.		460	0,41	27,4	0,26

Уменьшение э.д.с. х.х. можно связать с фактором воздействия воздуха при натекании в измерительную кювету. Сравнивая образцы VII и IX можно отметить, что в отличие от ОФП на стеклянных подложках, отжиг SubPc-слоёв на лавсановых подложках приводит не к росту, а, наоборот, к падению к.п.д. образца. Поскольку термический

отжиг проводился в режиме при 90 °С, а деградация полимерной пластины начинается при 120 °С, то здесь, вероятно деградация слоя ИТО, за счет вспучивания структуры слоя, что приводит к образованию электрических закороток уменьшающих электрическое сопротивление и изменению профиля ВАХ.

Выводы

Получены планарные гетеропереходы «субфталоцианин-фуллерен» на стеклянных и лавсановых подложках с прозрачным проводящим оксидом индия-олова для органических фотопреобразователей.

Исследование влияния технологических факторов на свойства гетеропереходов «субфталоцианин-фуллерен» показало, что:

- воздействие воздуха при перемещении образца из инертной атмосферы приводит к падению к.п.д.;
- технологическую операцию термического отжига для структурирования фотоактивного субфталоцианинового слоя оправдано при использовании только с применением стеклянных подложек;
- создание ориентирующего подслоя InClPc даёт промежуточный эффект с незначительным ростом к.п.д.;
- нанесение металлического контакта к фуллерену магнетронным методом приводит к ухудшению рабочих параметров планарного гетероперехода.

*Работа выполнена при финансировании РФФИ
в рамках Гранта № 12-08-31482 мол_а.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aziz F., Sayyad M.H., Karimov K.S., Saleem M. // J. Semicond. 2010. 31. 114002.
2. Shao Y., Sista S., Chu C.-W. Enhancement of tetracene photovoltaic devices with heat treatment. // Applied Physics Letters. 2007. – V. 90. – 103501.
3. Wei H.X., Li J., Xu Z.Q., Cai Y., Tang J.X. Thermal annealing-induced vertical phase separation of copper phthalocyanine: Fullerene bulk heterojunction in organic photovoltaic cells. // Applied Physics Letters. 2010. – V. 97. - 083302.
4. Mutolo K., Mayo E., Rand B., Forrest S., Thompson M. Enhanced Open Circuit Voltage in Subphthalocyanine/C60 Organic Photovoltaic Cells. // Journal of American Chemical Society. 2006. – V. 128. – P. 8108.
5. Luong T.T., Chen Z., Zhu H. Flexible solar cells based on copper phthalocyanine and buckminsterfullerene. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2010. – V. 94, I. 6, P. 1059-1063.
6. Pakhomov G.L., Rogov V.V., Travkin V.V. Phthalocyanine-Based Schottky-Type Photovoltaic Cells with Magnetron Sputtered Al Electrodes. // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2008. – V. 496. – P. 161.