

**ТЕХНОЛОГИИ**

УДК 539.213.2

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ CuPc/PTCBI  
СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ВАРИАЦИЕЙ  
АНИЗОТРОПИИ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК CuPc**Б.Г. ШУЛИЦКИЙ<sup>1</sup>, В.А. ЛАБУНОВ<sup>1</sup>, И.А. КАШКО<sup>1</sup>, В.А. ЧЕРНЯВСКИЙ<sup>2</sup><sup>1</sup>*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь;*<sup>2</sup>*Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси,  
220072, Минск, пр. Независимости, 70, Беларусь**Поступила в редакцию 23 мая 2005*

Установлена возможность повышения квантовой эффективности органических донор-акцепторных CuPc/PTCBI солнечных элементов путем использования особенностей анизотропии структуры пленок фталоцианина меди.

*Ключевые слова:* солнечные элементы, фталоцианин меди, анизотропия структуры, квантовая эффективность.

**Введение**

Причиной ограниченной конкурентоспособности экологически чистой солнечной энергетики в настоящее время является высокая стоимость электрической энергии, конвертируемой солнечными элементами (СЭ) на основе Si, соединений  $A_3B_5$  и  $A_2B_6$  (30–50 цент/кВт·ч при средневропейской стоимости электроэнергии 5 цент/кВт·ч) [1]. В ближайшее время можно ожидать прорыва в направлении резкого снижения стоимости преобразователей солнечной энергии в электрическую, и прорыв будет сделан на базе твердотельных тонкопленочных донор-акцепторных органических и гибридных (органо-неорганических) СЭ, формируемых на гибкой полимерной подложке рулонного типа. Сдерживающим фактором до настоящего времени является низкая энергетическая эффективность таких СЭ (2–4 %) [2]. Между тем теоретически не существует причин, препятствующих созданию твердофазных органических и гибридных СЭ с эффективностью до 30 % благодаря широкому выбору (до нескольких десятков тысяч) известных полупроводниковых органических соединений и многообразие их спектральных и электрофизических свойств. С другой стороны, широкомасштабное производство таких элементов благодаря дешевым материалам и низкочувствительной технологии, по оценкам специалистов, становится рентабельным уже при достижении 5 % энергетической эффективности [3]. Эти два фактора объясняют повышенный интерес исследователей к данному направлению.

В настоящей работе исследована возможность оптимизации параметров СЭ на основе тонких пленок химически и термически стойких дешевых красителей текстильной промышленности — фталоцианина меди (CuPc) и дибензимидазол-перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (PTCBI) — в качестве донор-акцепторных компонент. Оптимизацию параметров осу-

шестьляли путем управления ориентацией монокристаллитов в вакуумно-осажденной пленке CuPc.

Молекула CuPc (рис. 1,а) представляет собой четыре пиррольных кольца, соединенных азотными мостиками. К каждому из пиррольных колец аннелированы бензольные кольца, в результате чего происходит расширение  $\pi$ -сопряженной системы молекулярных связей. В центре молекулы находится атом меди, связанный с центральными атомами азота. В твердом состоянии взаимодействие молекул CuPc реализуется посредством слабых дисперсионных (нековалентных) сил межмолекулярного взаимодействия, что приводит к полиморфизму — большому разнообразию (более десятка типов:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -CuPc и др.) надмолекулярной структуры молекулярных монокристаллитов (вискеров) на их основе с характерными размерами 10–100 нм [4]. Вакуумно-осаждаемые поликристаллические пленки CuPc, в свою очередь, характеризуются еще одним уровнем организации – формой упаковки таких молекулярных монокристаллитов в пленке (текстурой). Анизотропия структуры (тип упаковки молекул в монокристаллите, ориентация и плотность упаковки монокристаллитов в пленке), в свою очередь, определяют анизотропию спектральных и электрофизических параметров пленок [5]. Это делает актуальными работы по разработке методов управления анизотропией структуры таких пленок и ее использовании при конструировании функциональных устройств опто- и наноэлектроники.

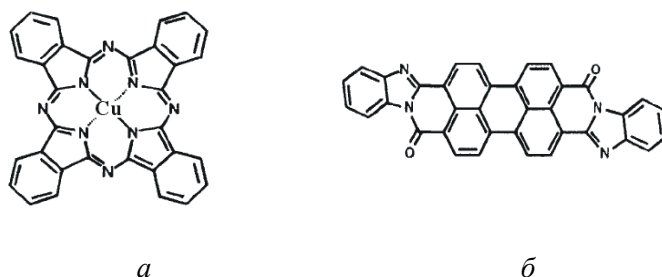


Рис. 1. Структура молекул: а) CuPc; б) PTCBI

### Методика исследований

Тонкопленочные структуры планарных СЭ формировали методом термической сублимации органических (полупроводники) и неорганических (электроды) компонент донор-акцепторного гетероперехода в условиях высокого вакуума ( $10^{-3}$  Па) на подложки NaCl, кварца и стекла.

Анизотропию структуры синтезированных тонких пленок исследовали методами растровой электронной микроскопии ("JEM-100CXII" со сканирующей приставкой ASID-4D, Jeol LTD, Япония), дифракции рентгеновского излучения ("Дрон 3М", Россия) и ИК-Фурье-спектрополяриметрии ("NEXUS", Thermo Nicolet, США с поляризатором Perkin Elmer, США). Спектральные распределения электрофизических параметров фотовольтаических ячеек получали с использованием модельного спектра солнечного излучения AM 1.5 на базе галогенной лампы с системой водяного фильтра, спектральных фильтров СЗС-17, ПС-14 и НС-6 и монохроматора МДР-23. Спектры поглощения и отражения пленок в области видимого диапазона получены с помощью спектрофотометра " Cary-500 Scan", Varian, США.

Существует ряд проблем исследования анизотропии структуры тонких органических пленок. Возможности рентгеновской дифрактометрии в общем случае ограничены чувствительностью аппаратуры и наличием фона сопутствующих компонент, особенно при анализе тонкопленочных композитных структур, а получение структурной информации методом ИК-спектрополяриметрии сопряжено с проблемой многозначности и большой погрешности при решении обратной задачи распространения света в анизотропных средах. В данной работе использовали разработанный нами ранее [6, 7] простой и наглядный численный метод количественного анализа структуры поликристаллических пленок без привлечения базовых параметров и пригодный для исследования надмолекулярных особенностей метастабильных форм органи-

ческих поликристаллических тонких пленок с использованием аппаратуры ИК-Фурье-спектрополяриметрии.

### Анизотропия структуры пленок CuPc

Путем термической вакуумной сублимации молекулярного потока CuPc формировали три (I, II и III) типа пленок CuPc с толщинами в пределах 50–100 нм при различных температурах подложки в процессе их вакуумного осаждения. Пленки CuPc типа I сформированы при нормальных условиях вакуумного осаждения ( $T_{\text{подл}}=25^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{раб}}=10^{-3}\text{Па}$ ) на подложки NaCl, кварца и стекла. Пленки типа II осаждали на охлаждаемую с использованием ячеек Пельтье подложку в режиме эффективного структурообразования, который для CuPc соответствует области  $T_{\text{подл}}=5\text{--}7^\circ\text{C}$  и связан с динамическим равновесием процессов адсорбции, десорбции и диффузии (миграции) отдельных молекул в приповерхностном квазиаморфном слое [8]. Пленки типа III формировали при температуре подложки  $T_{\text{подл}}=150^\circ\text{C}$ .

На рис. 2,а представлен участок ИК-спектра оптической плотности образца CuPc типа I в диапазоне  $1700\text{ см}^{-1}\text{--}700\text{ см}^{-1}$ . Матовость и большое рассеяние в пленке типа III не позволило исследовать ее методом ИК-спектроскопии. Все идентифицированные полосы в спектре CuPc типа I соответствуют спектру  $\alpha$ -формы CuPc. Полосы в области  $720\text{--}730\text{ см}^{-1}$  относятся к неплоскостным деформационным колебаниям  $\gamma(\text{C-H})$  связей СН бензольных колец, полосы  $1070\text{ см}^{-1}$  и  $1120\text{ см}^{-1}$  связаны с плоскостными колебаниями  $\beta(\text{C-H})$ , в то время как полосы  $1288$ ,  $1422$ ,  $1506$  и  $1611\text{ см}^{-1}$  обусловлены валентными колебаниями связей СС бензольных колец –  $\nu(\text{C-C})$ . Так как мнимая часть комплексных показателей преломления пленок связана с элементами матрицы квантовомеханических дипольных молекулярных переходов, то ориентация молекулярных плоскостей проявляется в изменении соотношения интенсивностей в спектрах пропускания и отражения линейно поляризованного излучения в области неплоскостных колебаний  $769$ ,  $728$ ,  $722\text{ см}^{-1}$  по отношению к плоскостным молекулярным колебаниям при изменении ориентации образца.

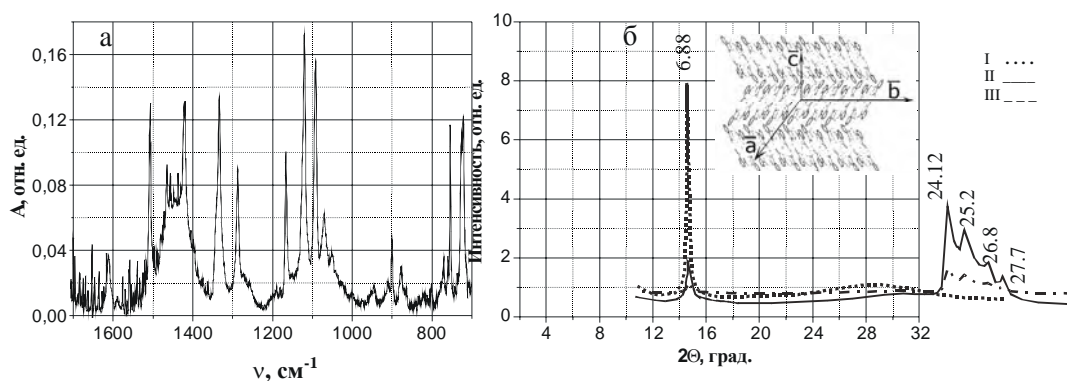


Рис. 2: а) ИК-спектр оптической плотности вакуумно-осажденной пленки CuPc типа I; б) зависимость дифракции рентгеновского излучения пленок CuPc типа I, II и III от угла  $2\theta$  (на вставке — структура  $\alpha$ -формы CuPc)

Анализ ориентации собственных дипольных молекулярных переходов описанным нами ранее [6] методом количественного анализа структуры поликристаллических пленок показал существенные отличия характера упаковки молекул CuPc в пленках типа I и II. Для пленки типа I характерна преимущественная ориентация плоскостей молекул CuPc (рис. 1,а) вертикально относительно подложки, и, как следствие, молекулярная упаковка в пленке соответствует показанной на рис. 1,б. Для образца типа II наблюдается преимущественная ориентация молекулярных плоскостей в плоскости подложки. Иными словами, для последней пленочной структуры характерны "стопки" молекул CuPc, ориентированные по нормали к плоскости подложки.

Зависимость дифракции рентгеновского излучения полученных анизотропных пленок CuPc типа I, II и III от угла  $2\theta$  показан на рис. 2,б. Регистрируемый одиночный пик в области

6,88° и группа пиков в области  $22^\circ < 2\theta < 28^\circ$  (24,12°; 25,2°; 26,8°; 27,7°) характерны для  $\alpha$ -формы CuPc. В соответствии с определением структуры как тетрагональной одиночный пик в области 6,88° относится к плоскости (001) кристаллографической ячейки  $\alpha$ -формы, параллельной кристаллографической оси  $b$ , и свидетельствует о преимущественной ориентации монокристаллитов для пленок типа I в плоскости подложки. Группа пиков в области  $22^\circ < 2\theta < 28^\circ$  для тетрагональной структуры индексируется как (411), (500), (510) и (520), определяется отражением от кристаллографических плоскостей, перпендикулярных оси  $b$ , и свидетельствует в нашем случае о преимущественной ориентации монокристаллитов CuPc в пленках типа II и III по нормали к плоскости подложки. Таким образом, ориентация кристаллографических осей монокристаллитов CuPc коррелирует с информацией о преимущественной ориентации молекул CuPc, полученной методом ИК-Фурье-спектрополяриметрии.

Микрофотографии образцов пленочных структур с характерным типом ориентации нанокристаллитов CuPc представлены на рис. 3. Образец на рис. 3,а получен в нормальных условиях синтеза и соответствует пленке CuPc типа I. В условиях эффективного структурообразования формируются плотно упакованные вертикально ориентированные нанокристаллиты (рис. 3,б). При значительном перегреве подложки ( $T_{\text{подл}}=150^\circ\text{C}$ ) синтезируются дистанцированные вертикально ориентированные нанокристаллиты (рис. 3,в). В последнем случае отсутствие планарности пленки не позволяет формировать планарный фотовольтаический гетеропереход, однако монокристалличность, полупроводниковые свойства дистанцированных вискеров, возможность отделения от подложки и суспензирования делают такого рода монокристаллиты чрезвычайно перспективными для конструирования на их основе нанoeлектронных устройств (дешевых органических МДП-нанотранзисторов, микросхем, бистабильных переключателей, газосенсоров), в том числе нового типа встречно-штырьевой структуры гетеропереходов органических солнечных элементов.

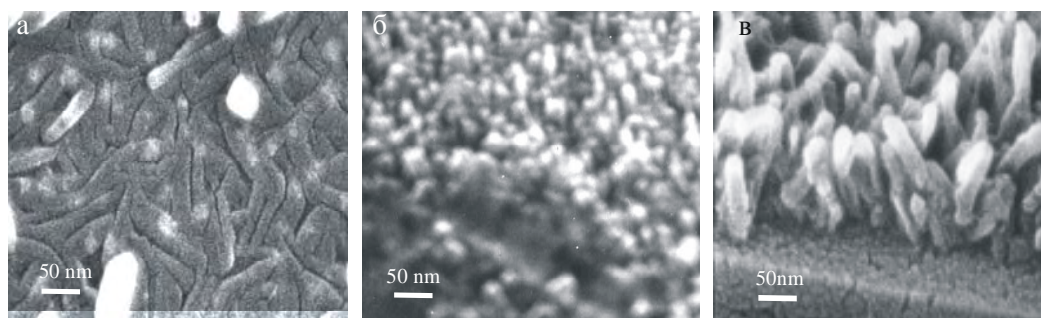


Рис. 3. Характер упаковки нанокристаллитов в вакуумно-осажденных пленках CuPc: а) ориентированные в плоскости подложки; б) вертикально ориентированные плотно упакованные; в) вертикально ориентированные дистанцированные

### Солнечные элементы на основе анизотропных пленок CuPc

Два типа СЭ со структурой ITO (100 нм)/ CuPc (50 нм)/ PTCBI (70 нм)/ Ag (200 нм) (рис. 4,а) на основе планарного гетероперехода площадью  $4 \text{ мм}^2$  с вариацией анизотропии компоненты CuPc формировали на стеклянных подложках с ITO-электродной системой методом вакуумного молекулярно-пучкового осаждения с термической генерацией молекулярного состояния. СЭ типа I сформирован в нормальных условиях осаждения CuPc и PTCBI, для СЭ типа II использован режим эффективного структурообразования CuPc. Диаграмма энергетических уровней СЭ со структурой ITO/CuPc/PTCBI/Ag показана на рис. 4,б. Полярность ячейки свидетельствует о том, что в такой паре молекула CuPc является донором, а молекула PTCBI — акцептором электрона.

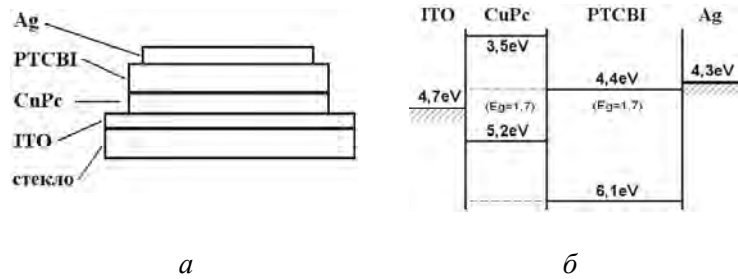


Рис. 4: а) схема солнечного элемента на основе донор-акцепторного гетероперехода CuPc/PTCBI; б) диаграмма энергетических уровней солнечного элемента ITO/CuPc/PTCBI/Ag

Проведен расчет и сравнительный анализ параметров СЭ, таких как внешняя квантовая эффективность:

$$EQE(\lambda) = \frac{I_{кз}(\lambda) hc}{\Phi(\lambda) q\lambda}, \quad (1)$$

где  $\Phi(\lambda)$  — спектральная плотность светового потока,  $I_{кз}(\lambda)$  — спектральная плотность тока в режиме короткого замыкания и внутренняя квантовая эффективность

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda) - T(\lambda)}, \quad (2)$$

где  $R(\lambda)$  и  $T(\lambda)$  – интенсивности отражения и пропускания падающего на ячейку светового потока.

Интегральная энергетическая эффективность  $\eta$  оценивалась на основании измерений вольт-амперных характеристик элементов при освещении модельным солнечным интегральным световым потоком  $\Phi=75$  мВт/см<sup>2</sup> со спектральным распределением AM 1.5 по формуле

$$\eta = \frac{I_{кз} U_{хх} FF}{\Phi}, \quad (3)$$

где  $U_{хх}$  — напряжение холостого хода;  $I_{кз}$  — ток короткого замыкания;  $FF$  — фактор заполнения,  $\Phi$  — интегральный световой поток.

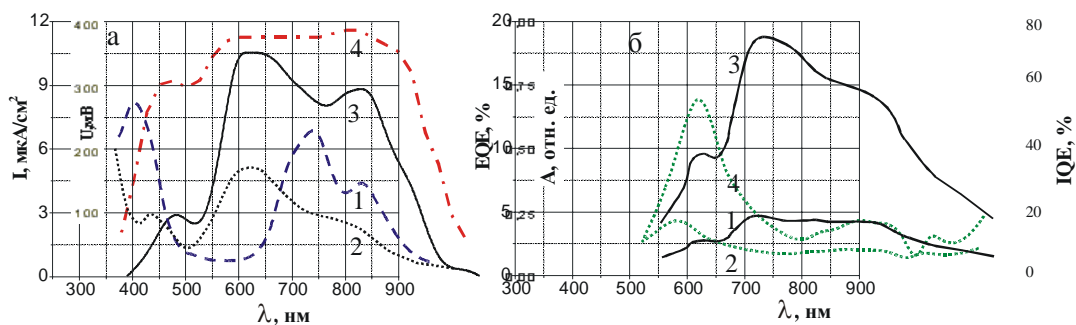


Рис. 5. Спектральное распределение характеристических параметров гетероперехода CuPc/PTCBI: а) оптическая плотность  $A$  пленки CuPc и PTCBI (кривые 1 и 2 соответственно),  $I_{кз}$  (кривая 3) и  $U_{хх}$  (кривая 4) для элемента типа II; б)  $EQE(\lambda)$  и  $IQE(\lambda)$  элемента типа I (кривые 1 и 2 соответственно) и элемента типа II (кривые 3 и 4 соответственно)

Как следует из рис. 5,а, максимумы оптической плотности  $A(\lambda)$  пленок CuPc (кривая 1) и PTCBI (кривая 2) разнесены по спектру и приходятся на 620 и 540 нм соответственно. Спектральные распределения  $I_{кз}(\lambda)$  (кривая 3) и  $U_{хх}(\lambda)$  (кривая 4) свидетельствуют, что обе пленки вносят свой вклад в фотогенерацию заряда, причем плотность тока более чувствительна к области поглощения PTCBI.

Результаты расчетов  $EQE(\lambda)$  и  $IQE(\lambda)$  (рис. 5,б) показали, что для СЭ типа II  $EQE(\lambda)$  в области спектрального поглощения в среднем в 3 раза выше, чем для ячейки типа I. Разница в  $IQE(\lambda)$  значительно меньше. Причина эффекта может быть неоднозначна. Как известно,  $EQE(\lambda)$  органических СЭ определяется совокупностью трех различных процессов: а) эффективностью поглощения солнечного излучения (оптической плотностью); б) эффективностью фотоиндуцированной генерации заряда (эффективностью передачи заряда) и в) транспорта созданного заряда на электроды (подвижностью носителей заряда). По причине молекулярной природы донор-акцепторного гетероперехода и ограниченной длины диффузии экситонов в материалах компонент ( $L_d^{CuPc} \approx 10$  нм,  $L_d^{PTCBI} \approx 3$  нм) эффективное разделение заряда происходит только непосредственно вблизи границы перехода ( $\approx 10$ – $20$  нм) и эффективность преобразования излучения ограничивается количеством поглощенных в данной области фотонов. Увеличение оптической плотности за счет увеличения толщины пленок ведет к неэффективному поглощению (без разделения заряда) и, кроме того, повышает внутреннее сопротивление ячейки и затрудняет транспорт заряда на электроды. В соответствии с данными, полученными методом спектроскопии [9], коэффициент поглощения в области 560–720 нм пленок CuPc с вертикальной ориентацией кристаллографической оси  $b$  в 1,3 раза выше, чем в случае ориентации оси в плоскости подложки. Наши исследования оптической плотности пленок типа I и II в видимой области спектра показали аналогичные результаты. Как следствие, очевидно, что более высокая оптическая плотность пленок типа II вблизи границы гетероперехода (10 ÷ 20 нм) вносит свой вклад в возрастание  $EQE(\lambda)$ .

В свою очередь, как следует из формулы (2), заметное увеличение  $IQE(\lambda)$  для СЭ типа II (рис. 5,б, кривая 4), не может быть связано с фактором оптической плотности. Можно предположить, что подвижность носителей заряда, определяемая в молекулярных кристаллитах перекрытием молекулярных орбиталей, сильно зависит от анизотропии структуры. Действительно, в соответствии с [10] для большого размера монокристаллитов  $\beta$ -формы CuPc вдоль оси  $b$  подвижность носителей заряда регистрировалась в  $10^2$  раз выше, чем в поперечном направлении. Следовательно, можно ожидать значительного повышения эффективности транспорта заряда на электроды для ячеек типа II и присутствия вклада данного явления в  $IQE(\lambda)$  и  $EQE(\lambda)$ .

Есть основания предполагать, что анизотропия структуры может влиять и на положение энергетических уровней молекулярных орбиталей (диаграмма на рис. 4,б). Изменение межмолекулярного взаимодействия при вариации анизотропии структуры может приводить к смещению верхней занятой (HOMO) и нижней свободной (LUMO) молекулярных орбиталей, чем можно объяснить большой разброс значений для HOMO (4,8–5,2) и LUMO (3,1–3,5) CuPc в публикациях разных авторов [3].

Интегральная энергетическая эффективность  $\eta$  исследованных анизотропных СЭ рассчитана на основе ВАХ, полученных при интегральном освещении  $75$  мВт/см<sup>2</sup> модельным солнечным спектром AM 1.5. Для СЭ типа I  $\eta_I = 0,61$  % (параметры ВАХ:  $U_{xx} = 430$  мВ,  $I_{кз} = 2,6$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 0,55$ ), для СЭ типа II  $\eta_{II} = 1,05$  % (параметры ВАХ:  $U_{xx} = 460$  мВ,  $I_{кз} = 3,8$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 0,6$ ). Дальнейшие работы по повышению квантовой и энергетической эффективности планарных СЭ на основе исследованных материалов связаны с учетом значительного вклада интерференционных эффектов, приводящих к перераспределению энергии падающего излучения в анизотропной тонкопленочной структуре многослойного планарного элемента. Другое направление работ можно связать с технологией объемно-распределенного встречно-штырьвого гетероперехода на базе вертикально ориентированных дистанцированных нанокристаллитов CuPc, показанных на рис. 3,в. Такая структура благодаря оптимальному соотношению эффективной площади и геометрии может сочетать в себе высокую оптическую плотность, эффективный транспорт заряда к электродам СЭ и одновременно распределение зоны гетероперехода по объему на расстоянии длины диффузии экситонов с максимальной эффективностью фотоиндуцированной генерации заряда.

## Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали возможность управления анизотропией структуры пленок CuPc и формирования на их основе солнечных элементов с вариацией анизотропии структуры пленок CuPc. Исследование электрофизических параметров полученных солнечных элементов однозначно свидетельствует об их взаимосвязи со структурными параметрами пленок CuPc. Дальнейшее повышение эффективности органических планарных солнечных элементов связано с учетом интерференционных эффектов перераспределения солнечной энергии в мультислойной структуре, с развитием методов управления и оптимизации анизотропии структуры компонент гетеропереходов, в частности, управления пленочной текстурой компонент гетероперехода и полиморфной формой монокристаллитов, а также разработкой технологии объемно-распределенных органических и гибридных гетеропереходов на основе структурированных органо-неорганических компонент.

## UPGRADING OF ORGANIC CuPc/PTCBI SOLAR CELLS EFFECTIVITY BY VARYING OF STRUCTURE ANYSOTROPY OF CuPc-FILMS

B.G. SHULITSKI, V.A. LABUNOV, I.A. KASHKO, V.A. CHERNYAVSKY

### Summary

The possibility of the quantum efficiency increasing of organic donor-acceptor CuPc/PTCBI solar cells using peculiarities of anisotropy of CuPc films structure has been shown.

### Литература

1. Harnessing Light. Optical Science and Engineering for the 21-st Century. Washington, 1998. 550 p.
2. Brabec C., Sariciftci N., Hummelen J. // Adv. Funct. Mater. 2001. Vol.11, No 1. P. 15–26.
3. Peumans P., Yakimov A., Forrest R. // J. of Appl. Phys. 2003. Vol. 93, No 7. P. 3693–3723.
4. Phthalocyanines: Properties and Applications. Vols. 1–4. / Eds. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. New York: VCH, 1989–1996.
5. Поуп Р, Свенберг М. Электронные процессы в органических кристаллах. М., 1985.
6. Shulitski B.G., Filippov B.B. // Proc. SPIE-"Lightmetry 02: Metrology and Testing Techniques Using Light". 2002. Vol.48 ML. P. 172–181.
7. Шулицкий Б.Г., Филиппов В.В., Федорук Г.Г. // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 95, № 1. С. 315–319.
8. Vincett P.S., Barlow W.A., Roberts G.G. // J. of Appl. Phys. 1977. Vol.48, No 9. P. 3800–3806.
9. Debe M.K., Kam K.K. // Thin Solid Films. 1990. Vol. 186. P. 289–325
10. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М., 1967.