

ТЕХНОЛОГИИ

УДК 539.213.2

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ CuPc/PTCBI
СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ВАРИАЦИЕЙ
АНИЗОТРОПИИ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК CuPc**Б.Г. ШУЛИЦКИЙ¹, В.А. ЛАБУНОВ¹, И.А. КАШКО¹, В.А. ЧЕРНЯВСКИЙ²¹*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь;*²*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 (органонеорганических) 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 многообразию их спектральных и электрофизических свойств. С другой стороны, широкомасштабное производство таких элементов благодаря дешевым материалам и низкокзатратной 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 π -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: α -, β -, γ -, δ -, ϵ -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.

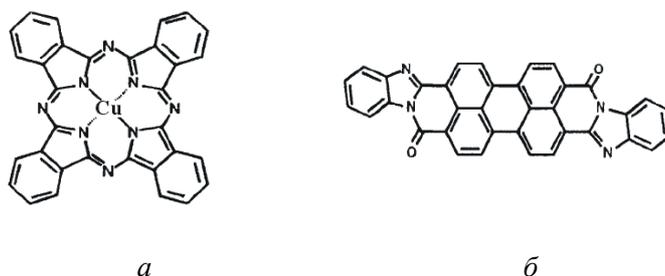


Рис. 1. Структура молекул: а) CuPc; б) PTCBI

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 α -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 см^{-1} и 1120 см^{-1} связаны с плоскостными колебаниями $\beta(\text{C-H})$, в то время как полосы 1288 , 1422 , 1506 и 1611 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 см^{-1} по отношению к плоскостным молекулярным колебаниям при изменении ориентации образца.

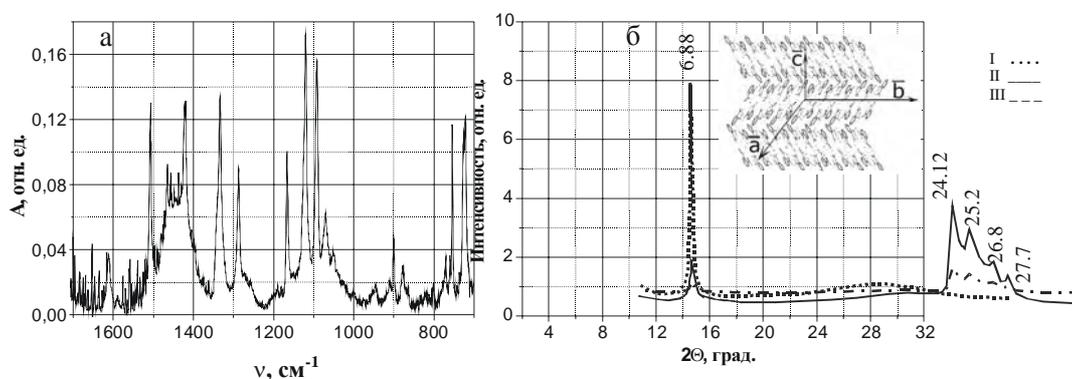


Рис. 2: а) ИК-спектр оптической плотности вакуумно-осажденной пленки CuPc типа I; б) зависимость дифракции рентгеновского излучения пленок CuPc типа I, II и III от угла 2θ (на вставке — структура α -формы CuPc)

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 2θ 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 α -формы CuPc. В соответствии с определением структуры как тетрагональной одиночный пик в области 6,88° относится к плоскости (001) кристаллографической ячейки α -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 вискерсов, 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.

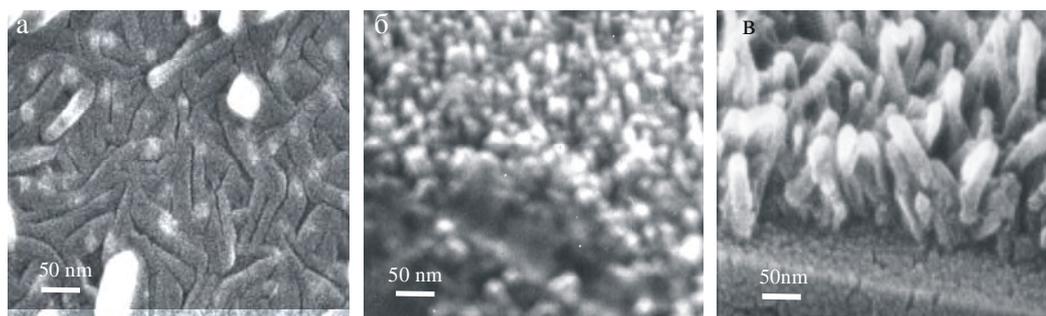


Рис. 3. Характер упаковки нанокристаллитов в вакуумно-осажденных пленках CuPc: а) ориентированные в плоскости подложки; б) вертикально ориентированные плотно упакованные; в) вертикально ориентированные дистанцированные

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 мм² 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.

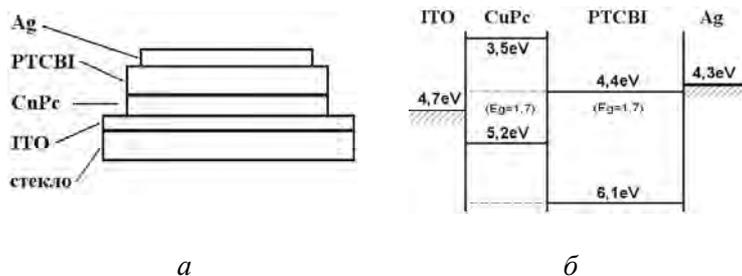


Рис. 4: а) схема солнечного элемента на основе донор-акцепторного гетероперехода CuPc/PTCBI; б) диаграмма энергетических уровней солнечного элемента ITO/CuPc/PTCBI/Ag

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 η оценивалась на основании измерений вольт-амперных характеристик элементов при освещении модельным солнечным интегральным световым потоком $\Phi=75$ мВт/см² со спектральным распределением АМ 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, Φ — интегральный световой поток.

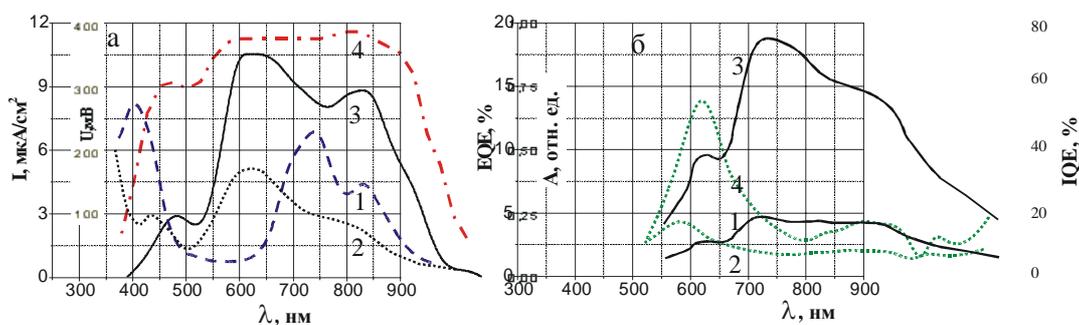


Рис. 5. Спектральное распределение характеристических параметров гетероперехода CuPc/PTCBI: а) оптическая плотность A пленки CuPc и PTCBI (кривые 1 и 2 соответственно), $I_{кз}$ (кривая 3) и $U_{хх}$ (кривая 4) для элемента типа II; б) $EQE(\lambda)$ и $IQE(\lambda)$ элемента типа I (кривые 1 и 2 соответственно) 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 (≈ 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 перекрыванием молекулярных орбиталей, сильно зависит от анизотропии структуры. Действительно, в соответствии с [10] для большого размера монокристаллитов β -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 η исследованных анизотропных СЭ рассчитана на основе ВАХ, полученных при интегральном освещении 75 мВт/см² 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/см², $FF = 0,55$), для СЭ типа II $\eta_{II} = 1,05$ % (параметры ВАХ: $U_{xx} = 460$ мВ, $I_{кз} = 3,8$ мА/см², $FF = 0,6$). 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-штырьового 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.