

На правах рукописи

ТРАВКИН ВЛАДИСЛАВ ВЛАДИМИРОВИЧ

**Молекулярное допирование тонкопленочных структур на основе
фталоцианинов для устройств органической электроники**

02.00.04 – Физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Нижний Новгород – 2011

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела федерального государственного бюджетного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: кандидат химических наук
Пахомов Георгий Львович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Стужин Павел Анатольевич
(Ивановский государственный химико-технологический университет)

доктор химических наук
Зеленцов Сергей Васильевич
(Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского)

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН

Защита состоится «___» _____ 2012 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: г. Н.Новгород, 603950, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан «___» _____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.х.н., профессор



Сулейманов Е.В.

Введение. Актуальность темы

В последнее десятилетие интерес к материалам и процессам органической электроники значительно возрос, что связано с появлением коммерчески доступных устройств обладающих рядом преимуществ по сравнению с традиционными устройствами на основе неорганических полупроводников. Важнейшим направлением здесь является разработка высокоэффективных органических фотовольтаических ячеек (ФВЯ), которые востребованы в альтернативных источниках электроэнергии – солнечных батареях. Фталоцианиновые металлокомплексы (ФЦ) представляют собой наиболее универсальный и перспективный класс низкомолекулярных материалов для ФВЯ из-за как высокой химической и термической стабильности, технологичности, и высоких коэффициентов молярной экстинкции. Однако существует ряд проблем, связанных с необходимостью повышения эффективности фотопреобразования, совершенствования технологий изготовления и увеличения эксплуатационной надёжности ФВЯ.

Для решения этих проблем необходимо модифицировать структуру фотоактивных слоёв, оптимизировать морфологию гетероперехода, вводить барьерные слои, и повышать концентрацию (или подвижность) носителей заряда путём введения примесей, являющихся донорами или акцепторами электронов. Вопрос о механизме диффузионных процессов, протекающих при изготовлении органических и гибридных ФВЯ, остаётся открытым.

Целью работы являлось исследование физико-химических процессов в ультратонких плёнках фталоцианинов, на основе которых были получены модельные ФВЯ. Изучалось строение и электрофизические свойства пленок в зависимости от условий осаждения, взаимодействие с активными гостевыми молекулами (допантами) и их диффузия в плёнках матрицы, темновая и фотопроводимость допированных плёнок, способы формирования многослойных ФВЯ с целью повышения их эффективности.

В качестве основных объектов исследования были выбраны неплоские молекулы: ФЦ ванадила $PcVO$, ФЦ хлорида индия ($PcInCl$) и суб-ФЦ

хлорида бора SubPcBCl (трехсегментный аналог ФЦ, см. схему 1), которые отличаются от комплексов плоского строения, например, упаковкой молекул в твёрдой фазе, оптическим поглощением в видимой и ближней ИК-области. Кроме того, для сравнения исследовались образцы на основе комплексов плоского строения – ФЦ меди (PcCu) и безметалльного ФЦ (H₂Pc).

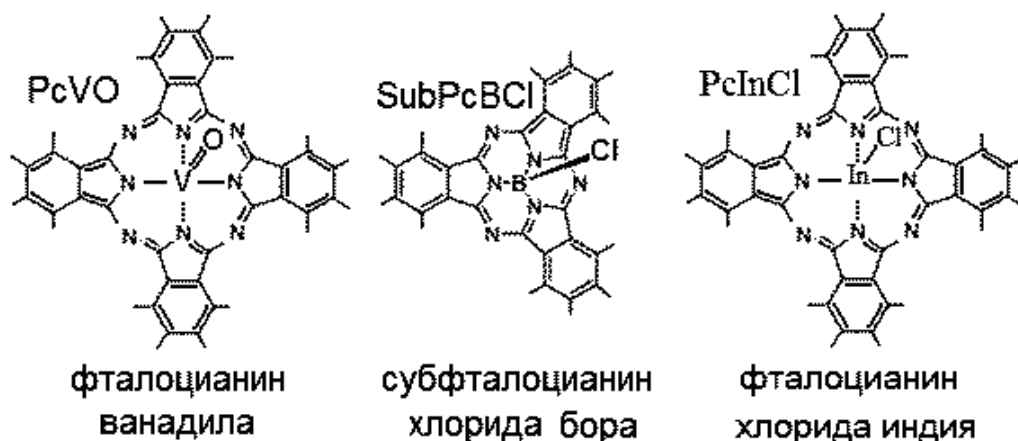


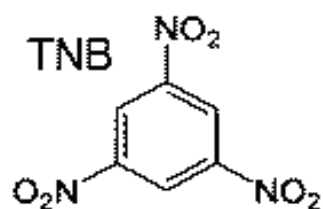
Схема 1. Молекулярная структура фталоцианиновых комплексов.

Для изготовления модельных ФВЯ с планарным гетеропереходом использовался молекулярный полупроводник *n*-типа фуллерен (C₆₀), и некоторые другие соединения, такие как *трис*-(8-гидроксихинолинато) алюминий (AlQ₃), пиронин Ж (PyG), нафталоцианин ванадила (NcVO), ФЦ хлорида индия (PcInCl). В качестве *p*-допантов были выбраны производные бензола с различными энергиями сродства к электрону (СЭ): 1,3,5- (или *симм*-) тринитробензол (TNB), 2,4,6-тринитрометилбензол (TNT), а так же *пара*-хлоранил (CA) (см. схему 2).

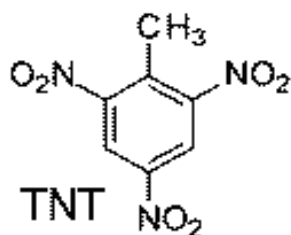
При этом было необходимо решить следующие задачи:

- 1) исследовать влияние условий осаждения и процессы, происходящие при термическом отжиге пленок ФЦ различного молекулярного строения на их электрофизические свойства и определить структуру получаемых пленок; 2) изучить зависимость проводимости пленок ФЦ от химического состава окружающей среды (вакуум, аргон, воздух); 3) разработать методику допирования и измерения диффузии допанта в плёнке матрицы ФЦ; 4) определить механизмы накопления допанта-акцептора в плёнках ФЦ и/или

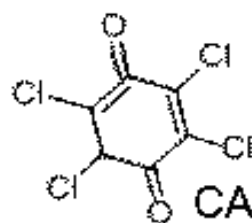
обратного процесса – выхода допанта при вакуумировании, в том числе в сопряжённые слои многослойной гетероструктуры; 5) рассчитать параметры полученных модельных органических ФВЯ в зависимости от морфологии *p*-слоя ФЦ, степени его допирования и присутствия дополнительных барьерных слоёв; 6) получить лабораторные прототипы ФВЯ и оценить возможности улучшения их характеристик.



СИММ-
тринитробензол



2,4,6-тринитро
метилбензол
(тринитротолуол)



пара-хлоранил
(2,3,5,6-тетрахлор-
1,4-бензохинон)

Схема 2. Молекулярные структуры допантов.

Научная новизна работы

1. Изучено влияние условий осаждения и последующего отжига на морфологию, оптические и электрические свойства плёнок PcVO и SubPcVCl. Показано влияние скорости осаждения на кристалличность тонких слоёв PcVO, их транспортные свойства в планарных структурах и в составе модельных ФВЯ с барьером Шоттки или с гетеропереходом «ФЦ/фуллерен».
2. Установлено, что проводимость плёнок ФЦ можно контролируемо повышать путём их допирования сильными молекулярными акцепторами. Предложена математическая модель, описывающая диффузионные процессы в пленках ФЦ при допировании, рассчитаны коэффициенты диффузии для TNB. Модель может быть применена при оптимизации режимов получения различных функциональных сэндвич-структур на основе ФЦ.
3. Разработан способ формирования многослойных сэндвичевых структур с гетеропереходом «ФЦ/фуллерен» на основе допированных слоёв ФЦ,

использование которого приводит к повышению эффективности фотопреобразования ячеек.

4. Исследовано влияние электрохимических процессов, протекающих в ФВЯ с барьером Шоттки при нахождении в химически активных средах на генерируемый ячейкой электрический ток, fotocувствительность и коэффициент полезного действия (к.п.д.). Обнаружено появление в ФВЯ значительного темнового тока ионной природы в присутствии паров воды и аммиака. При этом наблюдается зависимость темнового тока от упаковки молекул вследствие разной подвижности ионов в низко- и высококристаллических слоях PcVO. Таким образом, ФВЯ могут быть использованы в качестве автономных селективных газовых сенсоров.

5. Впервые методом вторичной ионной масс-спектрометрии исследовано вертикальное распределение допанта (на примере СА и TNB), внедрённого в слой PcVO в модельных органических ФВЯ. Показано, что с течением времени молекулы допанта диффундируют из ФЦ слоя в соседние слои, и накапливаются в подкатодной области, вызывая ухудшение транспорта носителей заряда и, следовательно, уменьшение к.п.д. ячейки.

6. Впервые показано, что введением ультратонких буферных ФЦ слоёв между прозрачным анодом (проводящий двойной оксид индия-олова) и основным fotocувствительным слоем (на примере SubPcBCl) можно контролировать параметры органических ФВЯ.

Практическое значение выполненной работы

1. Разработана лабораторная методика получения модельных органических ФВЯ с планарным гетеропереходом «ФЦ/фуллерен», содержащих допированный слой PcVO. Установлено, что *p*-допирование слоя PcVO с помощью акцепторов СА и TNB приводит к увеличению к.п.д. ячеек, во втором случае – на порядок. Кроме того, на примере PcVO и H₂Pc показано влияние кристаллического состояния пленки на к.п.д. и фототок в ячейках.

2. Получены ФВЯ на основе PcVO и SubPcBCl с внедрением подкатодных барьерных слоёв и/или нижних буферных слоёв на поверхности анода, обладающие улучшенными параметрами фотопреобразования.
3. ФВЯ на основе ФЦ могут использоваться в качестве чувствительных элементов энергонезависимых систем контроля состава атмосферы.
4. Предложенные в работе подходы могут быть использованы при разработке прототипов других устройств органической электроники на основе низкомолекулярных полупроводников, например, тонкоплёночных полевых транзисторов.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Описание процессов структурной реорганизации, наблюдаемой при разных условиях осаждения или при отжиге по данным различных аналитических методов, и её влияние на (фото-)проводимость и оптические свойства плёнок PcVO и SubPcBCl.
2. Модель диффузионных процессов, с высокой точностью описывающая процесс допирования и позволяющая определить коэффициенты диффузии молекул допанта в матричном слое ФЦ.
3. Оценка влияния активных химических сред на удельную проводимость ФЦ слоёв и параметры фотопреобразования однослойных ФВЯ на их основе.
4. Лабораторные методики изготовления прототипов фотовольтаических преобразователей с планарным гетеропереходом «ФЦ/фуллерен», в том числе с допированными *p*-слоем и барьерными подслоями.
5. Зависимость параметров фотопреобразования ячеек от структурной модификации ФЦ слоя, наличия интерфейсных слоёв, природы и степени допирования.

Апробация работы.

Материалы диссертации были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих научных мероприятиях: 4-я Международная научно-техническая конференция INTERMATIC (Москва, 2-6 ноября 2008); V Международная научная конференция "Кинетика и механизм

кристаллизации" (Иваново, 23-26 сентября 2008); X Международная конференция по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов, ICPC-10 (Иваново, 1-4 июля 2009); II Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноматериалы» (Рязань, 20-25 октября 2009); XII Международная конференция «Физика и технология тонких пленок и наносистем», ICPTTFN-XII (Ивано-Франковск, 18-23 мая 2009); II Международный семинар по кластерам и наноструктурированным материалам, CNM-2 (Ужгород, 27-30 сентября, 2009); VIII Международная конференция «Электронные процессы в органических и неорганических материалах», ICEROM-8 (Ивано-Франковск, 17–22 мая, 2010); XI Международная конференция по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов, ICPC-11 (Одесса, 10-14 июля 2011); Всероссийская конференция «Фотоника органических и гибридных наноструктур" (Черноголовка, 5-9 сентября 2011); III Международная молодежная школа-конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, 4-9 сентября 2011).

Публикации.

По теме диссертации опубликованы 8 печатных работ в реферируемых научных журналах и 15 тезисов докладов.

Объём и структура диссертации.

Диссертационная работа изложена на 166 страницах машинописного текста и состоит из введения, трёх глав основного текста, выводов, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 115 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. В работе содержится 17 таблиц и 68 рисунков.

Участие автора.

Лично соискателем под руководством к.х.н., н.с. Пахомова Г.Л. были получены тонкие пленки исследуемых соединений и ФВЯ на их основе. Проведены электрические и структурные измерения изготовленных ячеек.

Соискатель участвовал в планировании, постановке и проведении всех экспериментальных работ, осуществлял обработку и моделирование полученных результатов и принимал участие в их обсуждении.

Основное содержание работы

Глава 1. Литературный обзор

В первой главе кратко излагается развитие устройств органической электроники за последнее десятилетие, приводятся методы оценки эффективности ФВЯ. Описаны основные физико-химические свойства ФЦ материалов, и, более подробно, синтез, молекулярная структура и особенности комплексов $PcVO$ и $SubPcVCl$.

В литературе опубликовано несколько обзорных работ (конец 2000-х гг.), систематизирующих сведения по отдельным допантам и предлагающих модели, связывающие свойства допанта с изменениями основных параметров матричного слоя. Допирование признаётся перспективным инструментом оптимизации характеристик различных устройств на основе органических полупроводников, однако процессы диффузии допантов различной химической природы в тонких пленках ФЦ до настоящего времени недостаточно исследованы. Кроме того, изучение взаимосвязи механизмов формирования и последующей обработки тонких пленок ФЦ с параметрами устройств на их основе актуально в физической химии и представляет большой практический и фундаментальный интерес.

Глава 2. Экспериментальная часть

Во второй главе перечислены реактивы, материалы и подложки, использованные для получения образцов (структур). Описаны методики изготовления образцов для измерений, и представлены применяемые структурные методы анализа, к которым относятся: электронная и колебательная спектроскопия (УФ, видимая, ближняя ИК и средняя ИК-области спектра), микроскопия (оптическая и атомно-силовая), рентгенофазовый анализ и вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС).

Глава 3. Результаты и обсуждение

3.1. Структура плёнок фталоцианинов

3.1.1. Поверхность

Информация о структуре поверхности, шероховатости и сплошности слоя имеет большое значение при изготовлении сэндвичевых (многослойных, периодических) структур и проведении электрических измерений. Условия осаждения и/или термический отжиг могут заметно влиять на морфологию плёнок и, таким образом, на электрофизические свойства, и в ряде случаев улучшать параметры устройств на их основе.

Поверхность пленок SubPcBCl. Комплексное исследование поверхности пленок SubPcBCl, осажденных на подложки с последующим низко- и высокотемпературным отжигом, методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и бесконтактной профилометрии показало, что топология поверхности пленок зависит от материала подложки. Шероховатость поверхности исходных плёнок SubPcBCl несколько выше, чем у подложки, а величина среднеквадратичной шероховатости (**Sq**) как правило в 100 раз меньше исходной толщины слоя (**d**). Пленки SubPcBCl имеют зернистую структуру и состоят из приблизительно сферических гранул, отсутствует упорядоченность. Последовательный отжиг приводит к уменьшению **d** и одновременно – к значительному увеличению шероховатости **Sq**. Отжиг при температуре $\leq 110^\circ\text{C}$ приводит к изменению структуры поверхности и объёма плёнки; на основном слое образуются новые топологические объекты, при этом сам слой истончается. Отжиг при повышенных температурах ($\leq 180^\circ\text{C}$) вызывает появление на истончённом подслое SubPcBCl крупных топологических объектов с огранкой, что совпадает с появлением рефлексов в спектрах рентгеновской дифракции.

Поверхность подложки, на которой происходит формирование ФЦ слоя, имеет большее влияние, если слой SubPcBCl осаждается не на неорганическую подложку, а на ультратонкий подслой другого ФЦ

комплекса, при этом толщина основного (верхнего) слоя не менее, чем в 3 раза больше, чем подслоя. В зависимости от выбора пары «основной слой-подслой» структура поверхности значительно меняется. Например, для исходной плёнки SubPcBCl, $d=40$ нм, $Sq = 2,3$ нм, а для плёнки на подслое PcInCl – 5,8 нм. Такое ориентирующее влияние подслоя связано с специфическим взаимодействием между молекулами на границе раздела, и приводит к появлению упорядочения в исходных аморфных плёнках SubPcBCl.

Поверхность пленок PcVO. Морфология поверхности плёнок PcVO определяется скоростью осаждения на подложку. Для быстро осаждённых плёнок PcVO-f (скорость осаждения 0,22 нм/сек) с $d=200$ нм, средний диаметр и высота топологических объектов (зерён) равны 60 и 15 нм, соответственно, тогда как для медленно осаждённой PcVO-s (0,02 нм/сек) – 100 и 35 нм соответственно. Вследствие этого, величина Sq для PcVO-f равна 6,2, а для PcVO-s – 11,6 нм. У плёнок меньшей толщины ($d=40$ нм) Sq PcVO-s, осаждённой на подслое ($d=8$ нм) PcVO-f составляет 5,0 нм, тогда как у пленки PcVO-s без подслоя $Sq=4,2$ нм.

3.1.2. Рентгенофазовый анализ.

Структура плёнок SubPcBCl. Спектры рентгеновской дифракции (РД) свидетельствуют о (рентгено)аморфности исходных пленок, но отжиг, чаще всего высокотемпературный, приводит к появлению кристаллитов на АСМ-изображениях, и дифракционных максимумов в спектрах при углах $2\theta = 17,1, 18,8, 20,9, 22,1, 26,5-26,6, 27,5$. Соответствующие межплоскостные расстояния равны 0,52, 0,47, 0,43, 0,40, ~0,34, 0,32 нм.

Проведенные расчеты РД спектра для кристалла SubPcBCl с использованием литературных параметров ($a = 1,2123, b = 1,4824, c = 1,0378$ нм, орторомбическая ячейка), показали точное соответствие дифракционных максимумов, в том числе с совпадением относительных интенсивностей, плоскостям дифракции с индексами (002), (022), (013), (113), и возможно (220), (122). В отличие от большинства ФЦ комплексов, имеющих в твёрдой

фазе сложный полиморфизм, у SubPcBCl известна только одна полиморфная модификация.

Структура пленок PcVO. Рентгенофазовый анализ пленок PcVO показал, что скорость осаждения влияет на степень кристалличности полученных слоёв, при сохранении полиморфной модификации.

В РД-спектрах плёнок PcVO-f выделяется только один дифракционный максимум средней интенсивности около $2\theta = 7,4^\circ$ (и, возможно, следующий порядок отражения от этой же плоскости – очень слабый рефлекс в районе 15°). Это означает, что плёнка текстурирована, а угол 2θ соответствует межстопочному расстоянию 1,2 нм для молекулярной упаковки PcVO в термодинамически более стабильной фазе (так называемой фазе II, триклинной). В РД-спектрах PcVO-s наблюдается увеличение интенсивности основного максимума и появление дополнительных пиков меньшей интенсивности при $12,5^\circ$ и $22,4^\circ$. Так как в обоих случаях наблюдается фаза II, можно говорить о «низкокristаллических» слоях PcVO-f в одном и «высококristаллических» слоях PcVO-s в другом случае (появляются дополнительные слабые дифракционные максимумы и увеличивается интенсивность основных, что совпадает с результатами АСМ – см. п. 3.1.1).

3.1.3. Оптическая спектроскопия

Электронные и колебательные спектры пленок SubPcBCl.

Высокотемпературный отжиг пленок SubPcBCl вызывает небольшой батохромный сдвиг основного максимума в видимой области – Q-полосы, появляется расщепление в 0.206 эВ. Это связано с упорядочением молекулярной упаковки и, соответственно, усилением взаимного влияния диполей электронных переходов соседних молекул SubPcBCl. Ответим, что из-за удаления одного из изоиндольных фрагментов симметрия комплекса понижается, а контур сопряжения сокращается (у SubPcBCl – 14-тичленная π -электронная система, вместо 18-тичленной у PcVO – схема 1), что приводит к гипсохромному сдвигу этой полосы в область 550-570 нм.

В ИК спектрах пленок SubPcVCl при переходе от аморфной фазы к кристаллической происходит сдвиг полосы колебаний 1285 см^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям периферийных С-Н связей, на 15 см^{-1} , что также говорит об изменении молекулярной упаковки и подтверждается РД-спектрами и АСМ.

Электронные и колебательные спектры пленок PcVO. Так же как и для SubPcVCl, высокоэнергетичные электронные переходы в молекулах PcVO остаются практически неизменными при изменении скорости осаждения пленки (например, полоса S_{0-0} в УФ-области). Однако, профиль Q-полосы в видимой области имеет четкие визуальные различия: основной максимум мультиплета смещается почти на 100 нм в длинноволновую область для плёнок PcVO-s. Однако, разделение контура спектра на гауссовские составляющие показывает, что при переходе от быстрого осаждения к медленному изменяется лишь относительная интенсивность шести гауссовых суб-полос, составляющих Q-полосу, но не происходит исчезновения или появления новых максимумов, или их смещения по длине волны. Следовательно, не происходит и изменения в расположении молекул в элементарной ячейке друг относительно друга, что сказалось бы на величии Давыдовского расщепления или на количестве суб-полос.

В ИК спектрах пленок PcVO при переходе от низкокristаллических PcVO-f к высококristаллическим PcVO-s слоям отмечено увеличение интенсивности полос $729, 1002$ и 1288 см^{-1} , относящихся к внеплоскостным деформационным колебаниям С-Н, валентным колебаниям V–O и сильным полносимметричным колебаниям изоиндольных фрагментов, соответственно. При повышении скорости осаждения пленки не наблюдается характерных для полиморфного перехода сдвигов полос колебаний, что согласуется со спектрами РД – см. п. 3.1.2.

Колебательные спектры обоих комплексов свидетельствуют о полном сохранении химической структуры молекул при разных режимах получения тонкоплёночных образцов.

3.2. Электрические измерения

3.2.1. Планарные структуры и измерение диффузии

Предварительные (фото-)электрические измерения пленок SubPcVCl и PcVO производились в планарных ячейках – Рис. 1. В Табл. 1 представлены данные по влиянию скорости осаждения (PcVO) или термического отжига (SubPcVCl) на удельную проводимость пленок ФЦ (σ).

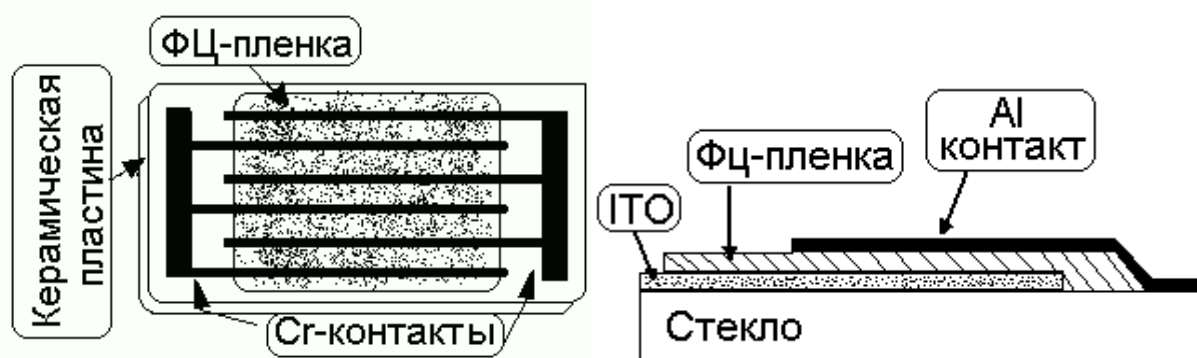


Рис. 1. Планарная (слева) и сэндвичевая (справа, в разрезе) измерительная ячейка. ITO – прозрачный проводящий двойной оксид $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$.

Удельная проводимость пленок SubPcVCl. Отжиг исходных аморфных пленок SubPcVCl, в ходе которого происходит их кристаллизация, способствует незначительному росту темновой σ и значительному ухудшению фотопроводимости. Отношение темнового тока к фототоку изменяется в пределах 10-100 раз и зависит от толщины и кристалличности пленок (Табл. 1). Допирование как неотожженных, так и отожженных пленок SubPcVCl молекулами TNB приводит лишь к незначительному росту темновой и фотопроводимости (примерно в 2 раза), поэтому в дальнейшем при изготовлении ФВЯ слои суб-ФЦ не допировались.

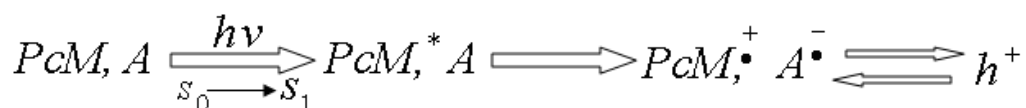
Удельная проводимость пленок PcVO. Увеличение скорости осаждения пленок PcVO приводит к общему (как в темноте, так и на свету) уменьшению их удельной проводимости σ . Фоточувствительность пленок

Таблица 1. Удельная проводимость плёнок SubPcVCl и PcVO в планарных структурах при комнатной температуре (σ).

Толщина слоя, нм	Образец	σ , См/м	
		в темноте	при освещении*
SubPcBCl			
53	Исходный SubPcBCl	$3,3 \cdot 10^{-11}$	$6,5 \cdot 10^{-10}$
	После отжига 3 ч. при 110°C	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$
	После отжига 4 ч. при 180°C	$4,1 \cdot 10^{-11}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$
210	Исходный SubPcBCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$
	После отжига 3 ч. при 110°C	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$
	После отжига 4 ч. при 180°C	$5,9 \cdot 10^{-10}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$
PcVO			
100	Исходный PcVO-f	$9,5 \cdot 10^{-9}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$
	Исходный PcVO-s	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
	PcVO-f допированный TNB	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
	PcVO-s допированный TNB	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$

* белым светом с интенсивностью примерно 70 мВт/см²

PcVO существенно ниже, чем SubPcBCl (рост σ при освещении не более чем в 10 раз). На эффективность последующего допирования плёнок PcVO существенное влияние оказывает скорость осаждения. Так, проводимость высококристаллических плёнок PcVO-s допированных TNB меньше проводимости низкокristаллических PcVO-f примерно в 10 раз (см. Табл. 1). PcVO и SubPcBCl являются молекулярными полупроводниками *p*-типа (основные носители заряда – дырки h^+), поэтому допирование сильными акцепторами (A) приводит к увеличению концентрации основных носителей заряда по уравнению:



(переход молекулы ФЦ в возбуждённое состояние под действием падающего фотона, последующее взаимодействие молекулы ФЦ с молекулой акцептора с образованием комплекса с переносом заряда и генерация свободных

носителей заряда h^+). Следовательно, проводимость пленок ФЦ растёт, так как $\sigma = \mu_{h^+} \cdot n \cdot z$, где μ_{h^+} - подвижность, n - концентрация носителей заряда, z - заряд.

3.2.2. Моделирование диффузионных процессов и профили распределения концентраций допантов.

Изучение процессов деградации, протекающих во время и после допирования слоёв ФЦ, например, при хранении (или эксплуатации) ФВЯ на их основе, имеет важное технологическое значение, поэтому было необходимо изучить многоступенчатые диффузионные процессы (Рис. 2), включающие как диффузию допанта (TNB) в слой ФЦ (PcVO) («прямая» диффузия), так и из него («обратная» диффузия).



Рис. 2. Зависимость проводимости планарной ячейки с допированным фталоцианином от времени эксперимента. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – теоретические.

В проведённых экспериментах (использовались ячейки планарной конфигурации, Рис. 1) допирование подразделяется на три этапа: 1 этап – рост пленки допанта и его диффузия в слой ФЦ; 2 этап – испарение пленки допанта; 3 этап – обратная диффузия допанта из слоя ФЦ. Математическая обработка (Рис. 2, сплошная линия) полученных экспериментальных данных (Рис. 2, точки) позволяет рассчитать константы диффузионных процессов. Например, при комнатной температуре коэффициенты диффузии молекул

TNB в пленке PcVO составили: $D_1 = 6 \times 10^{-12}$; $D_2 = 3,6 \times 10^{-13}$; $D_3 = 7,1 \times 10^{-13}$ см²/с. Полученные диффузионные кривые в дальнейшем использовались для контроля концентрации молекул допанта в пленке PcVO в процессе изготовления ФВЯ.

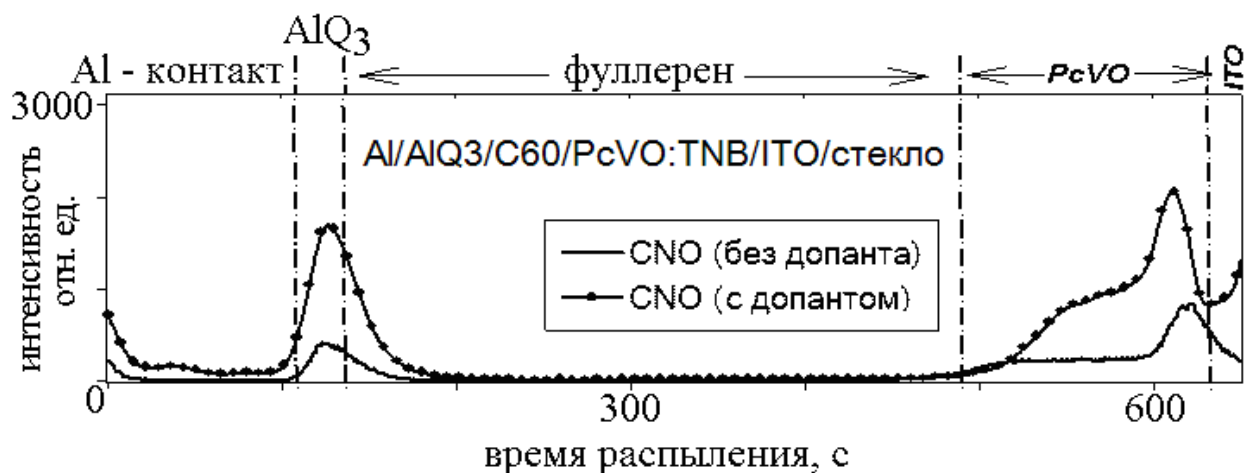


Рис. 3. Послойный анализ выхода вторичных ионов CNO^- в масс-спектрах.

Чтобы выяснить, как изменяется распределение допанта в многослойных ФВЯ при длительном их хранении (более полугода), был проведен анализ исходных и допированных ФВЯ с гетеропереходом методом ВИМС с послойным распылением ионами Cs^+ или O_2^- . На Рис. 3 представлены профили распределения характеристических вторичных ионов (здесь – CNO^-) по глубине модельной ФВЯ на основе PcVO с допантом TNB. Обнаружено, что с течением времени молекулы допанта из слоя PcVO могут диффундировать до барьерного слоя и металлического катода, не накапливаясь в слое C_{60} . Вследствие этого, транспорт носителей к катоду ухудшается и к.п.д. ячейки падает.

3.2.3. Однослойные сэндвичевые структуры

В однослойных сэндвич-структурах (см. Рис. 1) с барьером Шоттки на основе пленок SubPcVCl и PcVO исследовалось влияние химического состава атмосферы и материала контакта на параметры фотопреобразования: ток короткого замыкания J_{sc} , э.д.с. разомкнутой цепи U_{oc} , коэффициент заполнения FF и эффективность фотопреобразования (или к.п.д.) ячейки.

Параметры однослойных ячеек с SubPcBCl. Результаты расчёта основных параметров из вольтамперных характеристик (ВАХ) для однослойных сэндвич-ячеек с фотоактивным слоем SubPcBCl и различными материалами верхнего контакта (катода), представлены в Табл. 2. Для более тонких слоёв SubPcBCl к.п.д. ячеек выше из-за ограниченной длины диффузии экситонов в молекулярном полупроводнике. Значение к.п.д. около 10⁻²% сравнимо с литературными данными для аналогичных ячеек Шоттки на основе обычных ФЦ. Это, очевидно, связано с лучшим соответствием спектра поглощения SubPcBCl солнечному спектру, несмотря на то, коэффициенты молярной экстинкции суб-ФЦ меньше, чем у их четырёхдентантных аналогов. Величина U_{oc} равная 0.8 В для ячеек ITO/SubPcBCl/Al говорит о большой разнице работы выхода электрона в паре «молекулярный полупроводник/металл». Переход от инертной атмосферы к воздушной приводит к ухудшению параметров ячеек (Табл. 2).

Таблица 2. Параметры однослойных ячеек на основе SubPcBCl.

Параметр → Ячейка ↓	Условия	U_{oc} (В)	J_{sc} (мА/см ²)	FF	к.п.д. (%)
ITO/SubPcBCl*/Al	В чистом азоте ($d=260$ нм) (* $d=130$ нм)	0,82	0,029	0,33	0,008
ITO/SubPcBCl/Al		0,73	0,01	0,29	0,002
ITO/SubPcBCl/Ag		0,54	0,0059	0,27	$8,7 \cdot 10^{-4}$
ITO/SubPcBCl/Al	На воздухе ($d=210$ нм)	0,32	$3,7 \cdot 10^{-5}$	0,23	$9,3 \cdot 10^{-6}$
ITO/SubPcBCl/In		0,73	$3 \cdot 10^{-5}$	0,37	$2,8 \cdot 10^{-5}$

Параметры однослойных ячеек с PcVO. В Табл. 3 представлены данные по влиянию химически активных примесей (насыщенные пары воды и водно-аммиачной смеси состава: $P_{H_2O} = 3,2 \text{ kPa}; P_{NH_3/H_2O} = 11,2/2 \text{ kPa}$) на выходные параметры однослойных ячеек на основе низко- и высококристаллических слоёв PcVO-f и PcVO-s. Результирующая эффективность

фотопреобразования очень мала, что типично для неоптимизированных ячеек с барьером Шоттки, однако здесь интересно появление выходной мощности в темноте (W_d) в присутствии паров воды или аммиака – Табл. 3.

Таблица 3. Параметры однослойных ячеек с барьером Шоттки на основе PсVO при разном химическом составе среды, в темноте и при освещении.

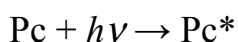
Ячейка	Параметр → Условия измерения	U_{oc} (мВ)	J_{sc} (мА/см ²)	FF	к.п.д. (%)
ITO/PсVO-f/Al	В аргоне, на свету	210	0,013	0,21	$8,1 \cdot 10^{-4}$
ITO/PсVO-f/Al	пары NH ₃ /H ₂ O, на свету	500	0,0023	0,25	$4,1 \cdot 10^{-4}$
ITO/PсVO-f/Al	пары NH ₃ /H ₂ O, в темноте	500	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$W_d = 2,6 \cdot 10^{-4}$ Вт	
ITO/PсVO-s/Al	На воздухе, на свету	370	0,22	0,20	0,081
ITO/PсVO-s/Al	NH ₃ , на свету	1240	$9 \cdot 10^{-4}$	0,21	$3,4 \cdot 10^{-4}$
ITO/PсVO-s/Al	пары H ₂ O, в темноте	550	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$W_d = 3,5 \cdot 10^{-5}$ Вт	

Наибольший ток короткого замыкания J_{sc} зарегистрирован в присутствии воздуха, тогда как наибольшая э.д.с. разомкнутой цепи U_{oc} – в присутствии «сухого» аммиака – Табл. 3. Во влажных средах (пары воды или водно-аммиачные) на границе раздела «фталоцианин/металл» протекают окислительно-восстановительные реакции, приводящие к генерации темного тока J_{sc} . Ниже представлены уравнения вероятных химических реакций, протекающих в ФВЯ:

В темноте:

- 1) $Al + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ + 3e^-$ (на катоде)
- 2) $2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + H_2O$
- 3) $2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2Pc \rightarrow H_2O + 2Pc^+$
- 4) $Pc^+ \rightarrow Pc + h^+$ (на ITO аноде)
- 5) $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ OH^- \rightarrow$ свободные носители заряда
- 6) $Al + NH_4OH + 3H_2O \rightarrow \frac{3}{2}H_2 + NH_4^+[Al(OH)_4]^- \rightarrow NH_3 + Al(OH)_3 + H_2O$

На свету:



Энергия ионизации PcVO по уравнению 7 (на свету) меньше, чем по уравнению 3 (в темноте). Уравнения 1-4 описывают процессы, протекающие в ФВЯ при нахождении на влажном воздухе, а уравнения 1-6 – во влажных парах аммиака. Алюминий, взаимодействуя с парами воды, окисляется, превращаясь в оксид. Образующиеся в ходе реакции взаимодействия Al с H₂O протоны расходуются на дополнительную ионизацию молекул PcVO, вследствие чего образуются свободные носители заряда положительного знака (дырки). Присутствие аммиака ускоряет окисление слоя металла, но так же способствует появлению ионной компоненты тока (по данным импедансной спектроскопии). Поэтому рассматриваемые ФВЯ могут быть использованы не только как сенсорный элемент, но и как источник питания для измерительного модуля системы контроля влажности или присутствия химически активных примесей в атмосфере.

3.2.4. Многослойные сэндвичевые структуры

С учетом полученных данных были изготовлены многослойные модельные ФВЯ с планарным гетеропереходом «*p*-ФЦ/*n*-фуллерен» и функциональными слоями различной химической природы.

Параметры многослойных ячеек с PcVO. Для ячеек «ITO/PcVO/C₆₀/B/Al» (где B - барьерный слой, AlQ₃ или PyG) изучено влияние морфологии и структурных особенностей исходного слоя PcVO, а так же различных *p*-допантов, на их характеристики. Кроме того, показано влияние материала и толщины подкатодного барьерного слоя B (B=Alq₃, PyG) (см. Табл. 4 и 5). Анализ ВАХ показал, что к.п.д. ячеек с низкокristаллическими слоями PcVO-s в 10 раз выше, чем с быстроосажденными PcVO-f. Дальнейшее увеличение к.п.д. ячейки может быть достигнуто применением ультратонкого подслоя PcVO-f для роста основного слоя или введением верхнего барьерного слоя PyG – Табл. 4.

Таблица 4. Параметры фотовольтаических ячеек с гетеропереходом $\text{PcVO}/\text{C}_{60}$ (разные скорости осаждения PcVO и верхние барьерные слои В).

Ячейка ↓	Параметр →	В	U_{oc} (мВ)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	к.п.д. (%)
	ITO/PcVO-f/C ₆₀ /B/Al	AlQ ₃	355	0,012	0,15	0,003
	ITO/PcVO-s/C ₆₀ /B/Al	AlQ ₃	350	0,09	0,18	0,028
	ITO/PcVO-f/PcVO-s/C ₆₀ /B/Al	AlQ ₃	365	0,15	0,28	0,077
	ITO/PcVO-s/C ₆₀ /B/Al	PyG	370	0,22	0,20	0,081

В Табл. 5 представлены данные, отражающие влияние допантов на параметры ФВЯ на основе PcVO (двухслойная плёнка для допирования). Использование СА и, в большей степени – TNB в качестве допанта приводит к увеличению к.п.д. (в основном за счёт увеличения тока короткого замыкания J_{sc}), и даже к некоторому росту U_{oc} , зависящей от свойств гетероперехода. Увеличивается также коэффициент заполнения FF , отражающий роль паразитных сопротивлений в ячейке.

Таблица 5. Параметры фотовольтаических ячеек с гетеропереходом $\text{PcVO}/\text{C}_{60}$ (разные допанты для PcVO) и барьерным слоем AlQ₃.

Ячейка ↓	Параметр →	U_{oc} (мВ)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	к.п.д. (%)
	ITO/PcVO-f/PcVO-s/C ₆₀ /AlQ ₃ /Al	300	0,011	0,15	0,002
	ITO/PcVO:CA/C ₆₀ /AlQ ₃ /Al	310	0,053	0,19	0,016
	ITO/PcVO:TNB/C ₆₀ /AlQ ₃ /Al	410	0,16	0,23	0,075

Введение TNT (схема 2) приводило к уменьшению к.п.д. по сравнению с ячейками на основе недопированных слоёв PcVO . Допирование SubPcBCl акцепторными молекулами, применявшимися для допирования PcVO , привело к отрицательным результатам. Эти различия связаны с разным отношением потенциалов ионизации двух типов молекул ФЦ к энергии сродства к электрону молекул допантов, а так же с неодинаковыми изменениями в морфологии ФЦ-слоёв при допировании.

Параметры многослойных ячеек с SubPcBCl. Для ячеек на основе суб-ФЦ вида «ITO/buff/SubPcBCl/C₆₀/AlQ₃/Al» исследовалось влияние материала нижнего буферного слоя (buff.=SubPcBCl, PcVO, PcInCl) осаждаемого на поверхность анода ITO. Увеличение эффективности фотопреобразования в 50 раз получено при использовании подслоя из PcInCl (Табл. 6).

Таблица 6. Параметры фотовольтаических ячеек с гетеропереходом SubPcBCl/C₆₀, где пленки SubPcBCl осаждались на разные подслои (**buff.**).

Ячейка ↓	Параметр →	buff.	U_{oc} (мВ)	J_{sc} (мА/см ²)	FF	к.п.д. (%)
	ITO/ buff/SubPc/C ₆₀ /AlQ ₃ /Al	SubPc	625	0,006	0,092	0,002
	ITO/ buff/SubPc/ C ₆₀ /AlQ ₃ /Al	PcVO	630	0,06	0,175	0,030
	ITO/ buff/SubPc/ C ₆₀ /AlQ ₃ /Al	PcInCl	630	0,18	0,19	0,100

Изменение материала подслоя позволяет добиваться контролируемой кристаллизации осаждаемой пленки SubPcBCl (в отличие от отжига, при котором процессы кристаллизации приводит к нарушению сплошности слоя). Увеличение шероховатости поверхности означает увеличение полезной площади гетероперехода SubPc/C₆₀. В таких модельных ячейках достигнуто к.п.д. 0,1%.

Выводы

1. Методом высоковакуумной сублимации получены тонкие плёнки ФЦ комплексов, имеющих неплоское строение (PcVO и SubPcBCl) на различных функциональных подложках. Установлено влияние скорости осаждения, отжига и ориентирующего подслоя на структуру пленок ФЦ и электропроводность в планарных ячейках и в составе модельных ФВЯ с верхним металлическим катодом с разной работой выхода электрона или с гетеропереходом «фталоцианин-фуллерен».

2. Изготовлены планарные и сэндвичевые ячейки, содержащие допированные слои PcVO. Обнаружено увеличение проводимости плёнок при допировании сильными молекулярными акцепторами (*p*-допантами), в том числе, последовательным осаждением системы «допант-матрица». Исследованы протекающие при допировании диффузионные процессы и предложена описывающая их математическая модель, рассчитаны коэффициенты диффузии для TNB. Полученные данные применялись для разработки методики формирования допированных слоёв PcVO и контроля концентрации допанта в них при изготовлении многослойных ФВЯ.
3. Методом вторичной ионной масс-спектрометрии исследованы процессы диффузионной деградации ФВЯ, влияющие на стабильность их характеристик. При длительных временах хранения обнаружена диффузия допанта из слоя PcVO к области барьерного слоя, при этом уменьшается к.п.д. ячейки.
4. В ФВЯ с барьером Шоттки на основе PcVO исследовано влияние химического состава окружающей газовой среды на процессы фотопреобразования. Рассмотрены электрохимические процессы, протекающие в ФВЯ под влиянием паров воды и аммиака, которые способствуют появлению значительного темнового тока ионной природы, зависящего так же от степени кристалличности пленки PcVO.
5. Изготовлены тонкоплёночные многослойные органические ФВЯ с планарным гетеропереходом «фталоцианин/фуллерен», измерены их функциональные характеристики в зависимости от условий осаждения, толщины и химического состава слоёв. Показано, что к.п.д. ФВЯ можно повысить введением барьерных слоёв AlQ3 или PyG, а так же ультратонких буферных слоёв (PcVO или PcInCl) между прозрачным анодом (ITO) и основным фоточувствительным слоем (на примере SubPcVCl). Применение акцепторных допантов так же позволяло увеличить к.п.д. ячеек.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Pakhomov G.L. Photovoltaic properties of Schottky-barrier cells utilizing subphthalocyanine layer / G.L. Pakhomov, V.V. Travkin, A.Y. Bogdanova, T.F. Guo // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. – 2008. – V. 12. – P. 1182-1186.
2. Pakhomov G.L. Phthalocyanine-based schottky-type photovoltaic cells with magnetron sputtered Al electrodes / G.L. Pakhomov, V.V. Rogov, V.V. Travkin // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2008. – V. 496. - P. 161–169.
3. Леонов Е.С. Диффузия низкомолекулярных допантов в тонких пленках фталоцианина ванадила / Е.С. Леонов, Л.Г. Пахомов, Л.А. Кондраченко, А.П. Лучников, В.В. Травкин // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. – 2009. – Вып. 5. – С. 103–108.
4. Pakhomov G.L. ToF-SIMS study of gold/phthalocyanine interface / G.L. Pakhomov, M.N. Drozdov, V.V. Travkin // *Applied Surface Science*. 2010. – V. 256. – P.1946–1950.
5. Pakhomov G.L. Phthalocyanine based photoelectrical cells: Effect of environment on power conversion efficiency / G.L. Pakhomov, L.G. Pakhomov, V.V. Travkin, M.V. Abanin, P.Y. Stakhira, V.V. Cherpak // *Journal of Material Science*. 2010. – V. 45. – P. 1854-1858.
6. Травкин В.В. Термокристаллизация структуры наноразмерных плёнок субфталоцианина хлорида бора / В.В. Травкин, Г.Л. Пахомов, Т.А. Сорокина, П.А. Лучников // *Наноматериалы и наноструктуры*. 2010. Т. 1. № 3. – С. 42-47.
7. Леонов Е.С. Латеральная проводимость в двухслойных молекулярных гетероструктурах на основе фталоцианинов / Е.С. Леонов, А.П. Лучников, Г.Л. Пахомов, В.В. Травкин // *Наноматериалы и наноструктуры*. 2010. Т. 1. № 1. – С. 30-34.
8. Pakhomov G.L. Electrical Properties of Phthalocyanine-Based Sandwich Cells with Embedded Ultrathin Metallic Layer / G.L. Pakhomov, V.V. Travkin, P.Y. Stakhira // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2011. – V. 535. – P. 42–48.

Для заметок

Подписано в печать 27.12.2011 г. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1. Заказ № 880. Тираж 100 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета
В РИУ ННГУ им. Н.И. Лобачевского.
603000, г. Нижний Новгород, ул. Б. Покровская, 37