

Ryszard SIGNERSKI  
Grażyna JAROSZ  
Justyna SZOSTAK  
Jan GODLEWSKI

## STRUKTURY FOTOWOLTAICZNE Z PLANARNYM HETEROZŁĄCZEM PÓŁPRZEWODNIK II-VI / PÓŁPRZEWODNIK MOLEKULARNY

**STRESZCZENIE** *Artykuł przedstawia wybrane wyniki badań własnych nad układami hybrydowymi zbudowanymi na bazie złącza półprzewodnik nieorganiczny II-VI / półprzewodnik organiczny. Na podstawie analizy położenia pasm energetycznych warstw wchodzących w skład wytworzonych ogniw oraz charakterystyk spektralnych prądu zwarcia tych urządzeń, określone zostały procesy prowadzące do fotogeneracji nośników ładunku w badanych układach. W ogniwach zbudowanych na bazie złącza CdS/ZnPc oraz ZnTe/F<sub>16</sub>ZnPc zaobserwowano zarówno generację bezpośrednią w półprzewodniku nieorganicznym (przejście pasmo-pasmo), jak i generację wynikającą z dysocjacji ekscytonów wzbudzonych w półprzewodniku molekularnym, zachodzącą na złączu obydwu półprzewodników. W przypadku układów zbudowanych na bazie złącza CdTe/DIP, zaobserwowano jedynie fotogenerację drugiego typu.*

**Słowa kluczowe:** *efekt fotowoltaiczny, ogniwa hybrydowe*

### 1. WSTĘP

---

Dynamiczny rozwój badań naukowych i technologii wytwarzania ogniw organicznych [1-4] spowodował także wzrost zainteresowania strukturami hybrydowymi typu półprzewodnik nieorganiczny – półprzewodnik organiczny [5-9].

---

**dr inż. Ryszard SIGNERSKI, dr hab. inż. Grażyna JAROSZ**  
**mgr inż. Justyna SZOSTAK, prof. dr hab. Jan GODLEWSKI**  
e-mail: [ryszard; zofia; jszostak; jago]@mif.pg.gda.pl

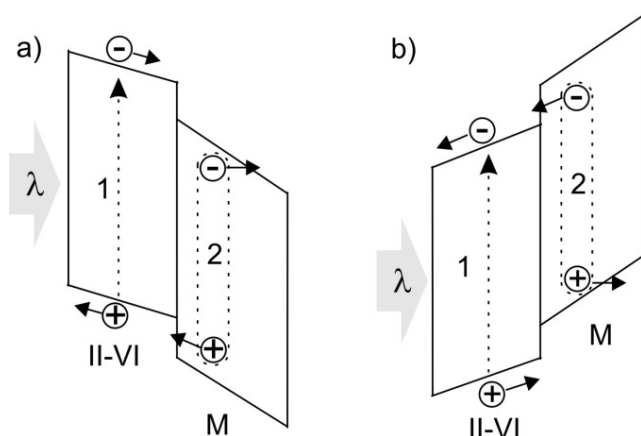
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska  
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 264, 2014

Zainteresowanie to wynika z możliwości wytworzenia układów fotowoltaicznych wykorzystujących atrakcyjne właściwości obydwu rodzajów półprzewodników. Przykładem mogą być układy zbudowane z półprzewodników II-VI i półprzewodników molekularnych. W szczególności związki półprzewodnikowe II-VI charakteryzują się silną absorpcją światła w zakresie prostych przejść pasmo – pasmo i stosunkowo dużą ruchliwością nośników ładunku. Półprzewodniki molekularne takie jak ftalocyjaniny, perfluoroftalocyjaniny oraz barwniki perylenowe również silnie absorbują światło, ale w określonych pasmach widma promieniowania elektromagnetycznego. Całkowita absorpcja światła słonecznego przez dwuwarstwowy układ półprzewodnik II-VI / półprzewodnik molekularny może być duża, jeżeli zakresy absorpcji obu materiałów uzupełniają się.

Jak dotąd najczęściej badanymi układami są struktury hybrydowe ze złączem objętościowym (bulk heterojunction), zawierające warstwę polimeru z dużą domieszką nanocząstek półprzewodnika II-VI [6, 8, 9]. Struktury tego typu dają możliwość uzyskania bardzo dużej efektywnej powierzchni heterozłącza, na której występuje dysocjacja ekscytonów i generacja nośników ładunku. Dzięki temu wartość fotoprądu uzyskiwana przy użyciu układów ze złączem objętościowym jest większa, niż w układach dwuwarstwowych z heterozłączem planarnym. Jednakże, z uwagi na fakt, że położenie heterozłącza w planarnych ogniwach dwuwarstwowych jest dobrze określone, badania tego typu układów dostarczają wielu ważnych informacji o właściwościach heterozłącza i o zjawisku fotowoltaicznym w ogniwach hybrydowych.

W doborze materiałów i wstępnej analizie wyników badań pomocne mogą być diagramy poziomów energetycznych, będące zestawieniem energii krawędzi pasm walencyjnych i przewodnictwa. Rysunek 1 przedstawia takie diagramy dla układów dwuwarstwowych z planarnym heterozłączem oraz najważniejsze mechanizmy fotogeneracji nośników ładunku. Przyjęto, że w strukturach występuje wewnętrzne pole elektryczne, ale nie uwzględniono możliwych wygięć pasm, wynikających z obecności ładunku przestrzennego.



**Rys. 1. Diagramy poziomów energetycznych i procesy fotogeneracji nośników ładunku obserwowane w układach dwuwarstwowych półprzewodnik II-VI / półprzewodnik molekularny: 1 – przejście elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa półprzewodnika II-VI i wstrzyknięcie jednego z nośników do półprzewodnika molekularnego M; 2 – ekscyton wzbudzony w materiale organicznym dysocjuje na złączy obu półprzewodników i nośnik ładunku wstrzykiwany jest do półprzewodnika II-VI**

Proces (1) zilustrowany na rysunku 1 jest przejściem typu pasmo – pasmo, charakterystycznym dla półprzewodników nieorganicznych. W procesie (2) ekscytony

wzbudzone w półprzewodniku molekularnym dysocjują na interpowierzchni warstw na nośniki ładunku ulokowane po przeciwnych stronach tego złącza. Diagramy a) i b) odnoszą się do dwóch przypadków wynikających z możliwych relacji między wzajemnym położeniem poziomów energetycznych w półprzewodniku II-VI i w półprzewodniku molekularnym.

W tej pracy przedstawione zostaną wyniki badań układów bazujących na następujących heterozłączach: siarczek kadmu/fталocyjanina cynku (CdS/ZnPc), tellurek cynku/perfluorofталocyjanina cynku (ZnTe/F<sub>16</sub>ZnPc) oraz tellurek kadmu/diindeno-perylen (CdTe/DIP). Celem podjętych badań jest identyfikacja omówionych wyżej procesów fotogeneracji nośników ładunku i wstępna ocena właściwości fotowoltaicznych wytworzonych struktur.

## 2. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK I METODYKA POMIARÓW

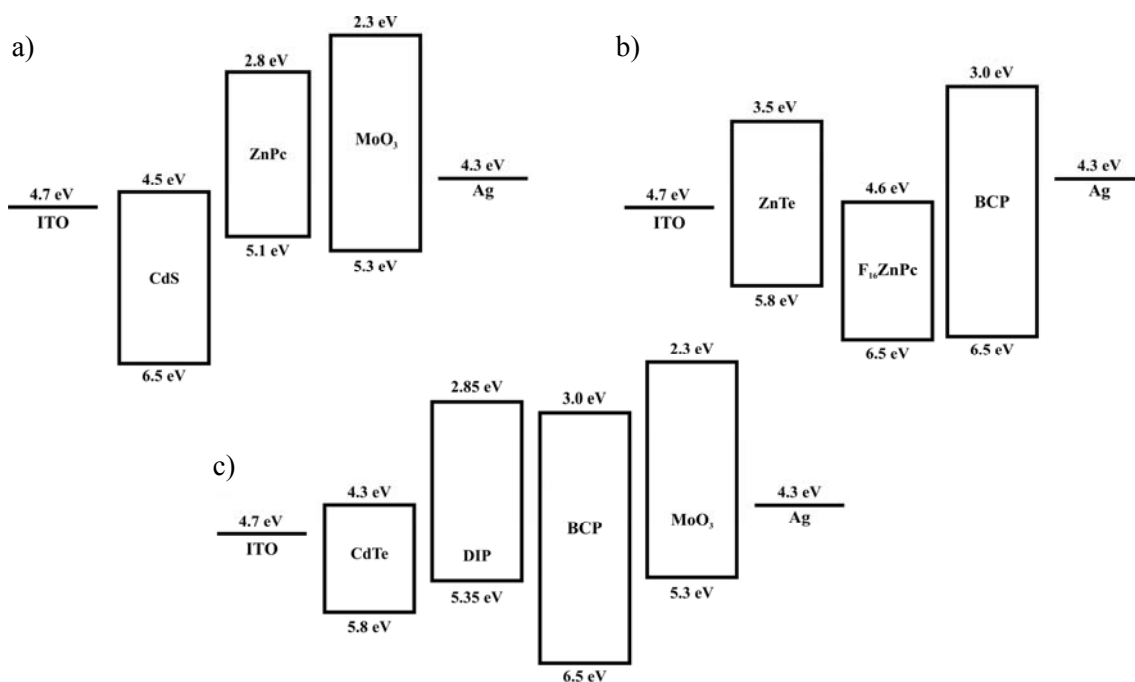
Metodą próżniowego naporowania kolejnych warstw na podłoże szklane w połowie pokryte tlenkiem indowo-cynowym (ITO) wytworzone zostały układy: ITO/CdS/ZnPc/MoO<sub>3</sub>/Ag, ITO/ZnTe/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag, ITO/CdTe/DIP/BCP/Ag i ITO/CdTe/DIP/MoO<sub>3</sub>/Ag. Rysunek 2 pokazuje strukturę warstwową badanych układów i budowę chemiczną cząsteczek materiałów organicznych wykorzystywanych w tych układach, natomiast na rysunku 3 przedstawiono położenie pasm energetycznych w warstwach materiałów wchodzących w skład poszczególnych układów. Takie zestawienie położenia poziomów energetycznych może być użyteczne we wstępnej analizie fotogeneracji i transportu nośników ładunku. Należy jednak pamiętać, że niepewność wartości powinowactwa elektronowego i energii jonizacji dla materiałów organicznych oszacować można na ok. 0,5 eV. Ponadto, na granicy stykających się materiałów często występują duże skoki potencjału, związane z warstwami dipolowymi, a w cienkich warstwach buforowych MoO<sub>3</sub> i BCP nośniki ładunku przemieszczają się poprzez stany zlokalizowane w przerwie wzbronionej.



**Rys. 2. Struktura badanych układów oraz budowa chemiczna cząsteczek materiałów organicznych wchodzących w skład wytworzonych ogniw**

Grubości warstw aktywnych wynosiły 80-200 nm, a grubości warstw buforowych BCP i MoO<sub>3</sub> 15 nm, a elektrody Ag 40 nm. Powierzchnia czynna próbek wynosiła 5-7 mm<sup>2</sup>. Układy były oświetlane od strony elektrody ITO. Źródłem kwazimonochromatycznej wiązki światła był układ złożony z lampy ksenonowej,

monochromatora SPM2 i kalibrowanej fotodiody Si. Wykonane zostały pomiary zależności spektralnych gęstości prądu zwarcia  $J_{sc}(\lambda)$ , zależności prądu zwarcia od natężenia światła i charakterystyk prądowo-napięciowych. W artykule przedstawione zostaną zależności  $J_{sc}(\lambda)$  otrzymane dla stałego strumienia fotonów  $I_0 = 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Więcej danych o przygotowaniu próbek i pomiarach zawierają prace [10, 11].

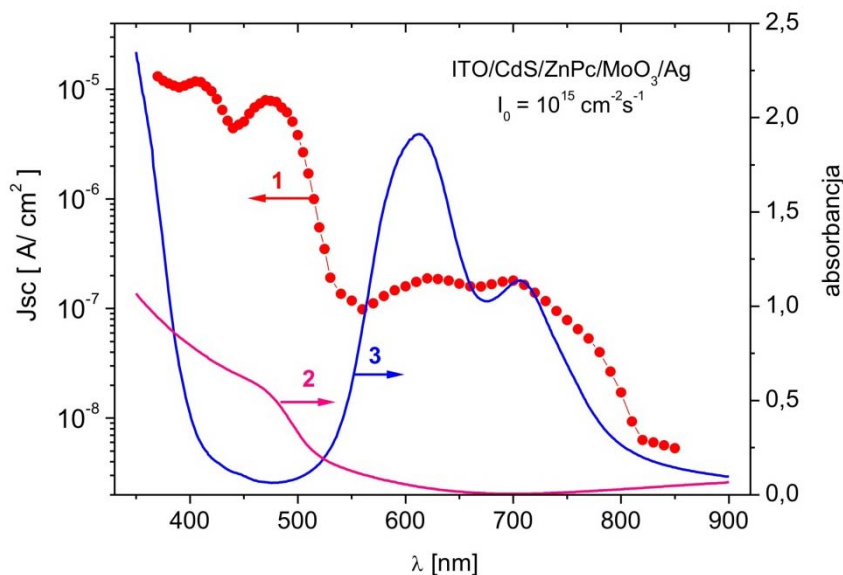


**Rys. 3. Położenie pasm energetycznych w warstwach materiałów wchodzących w skład badanych układów:** a) ITO/CdS/ZnPc/MoO<sub>3</sub>/Ag; b) ITO/ZnTe/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag, c) ITO/CdTe/DIP/BCP(MoO<sub>3</sub>)/Ag

### 3. WYNIKI POMIARÓW

Na rysunku 4 przedstawiona jest spektralna zależność prądu zwarcia  $J_{sc}(\lambda)$  dla układu ITO/CdS/ZnPc/MoO<sub>3</sub>/Ag oraz widma absorpcji warstw CdS i ZnPc. Prąd zwarcia płynie przez tę strukturę od strony elektrody ITO do elektrody Ag. W interpretacji otrzymanej charakterystyki  $J_{sc}(\lambda)$  można wykorzystać diagram z rysunku 1b. W zakresie absorpcji ZnPc prąd  $J_{sc}$  jest wynikiem dysocjacji ekscytonów na interpowierzchni CdS/ZnPc i iniekcji elektronu do CdS (proces 2). Dla zakresu  $\lambda < 550 \text{ nm}$  obserwujemy dominację procesu 1, czyli fotogeneracji pary elektron – dziura w warstwie CdS. Kształt zależności  $J_{sc}(\lambda)$  w tym zakresie nie jest jednak prostym odwzorowaniem widma absorpcji warstwy CdS (w szczególności minimum dla  $\lambda = 440 \text{ nm}$  nie ma odpowiednika w widmie absorpcji i może być związane z efektem interferencji światła na cienkich warstwach). Badania układów z warstwą CdS o innych grubościach powinny umożliwić wyjaśnienie tego problemu. Należy odnotować, że fotowoltaiczne własności heterozłącza CdS/ZnPc były już dyskutowane w pracach [12, 13]. W pracy [12] pokazana jest zależność spektralna fotoprądu tylko dla zakresu absorpcji

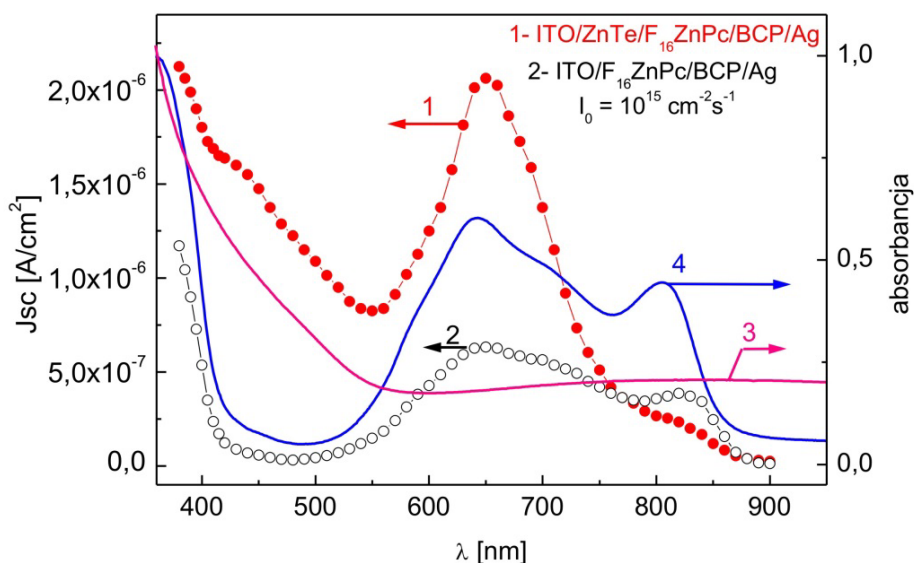
ftalocyjaniny. Praca [13] dotyczy heterozłącza bazującego na monokryształe CdS i w prezentowanej zależności spektralnej nie można zaobserwować procesu dysocjacji ekscytonów (proces 2).



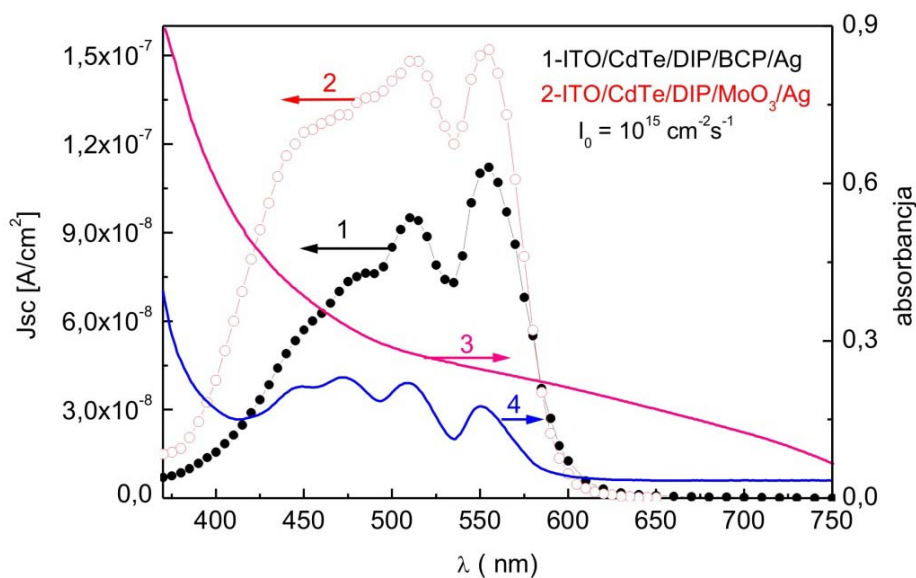
**Rys. 4. Charakterystyka spektralna prądu zwarcia  $J_{sc}$  otrzymana dla układu ITO/CdS/ZnPc/MoO<sub>3</sub>/Ag (1) oraz widma absorpcji warstw CdS (2) i ZnPc (3)**

Rysunek 5 pokazuje zależności  $J_{sc}(\lambda)$  dla układów ITO/ZnTe/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag i ITO/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag oraz widma absorpcji warstw ZnTe i F<sub>16</sub>ZnPc. Perfluoroftalocyjanina cynku F<sub>16</sub>ZnPc jest półprzewodnikiem molekularnym o szerokim widmie absorpcji i wykazuje przewodnictwo typu n [10, 14]. Buforowa warstwa batokuproiny BCP poprawia właściwości iniekcyjne i selektywne elektronowej elektrody Ag [10, 11, 14]. Prąd zwarcia płynie przez układ ITO/ZnTe/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag od Ag do ITO i zależność  $J_{sc}(\lambda)$  można interpretować z pomocą rysunku 1a. W zakresie  $\lambda > 550$  nm widoczny jest ekscytonowy proces fotogeneracji nośników ładunku (proces 2), a w zakresie fal krótszych obserwujemy fotogenerację w warstwie ZnTe (proces 1). Porównanie charakterystyk 1 i 2 na rysunku 5 pozwala ocenić znaczenie warstwy ZnTe w badanej strukturze hybrydowej.

Rysunek 6 przedstawia zależności spektralne prądu zwarcia dla układów z heterozłączeniem CdTe/diindenoperylen (DIP). Diindenoperylen jest półprzewodnikiem molekularnym wykorzystywanym w strukturach ogniów fotowoltaicznych [15]. Układy 1 i 2 różnią się jedynie warstwą buforową. W układzie z warstwą BCP elektroda Ag pełni rolę elektrody o mniejszej efektywnej pracy wyjścia, a w układzie z warstwą MoO<sub>3</sub> Ag jest elektrodą o większej efektywnej pracy wyjścia w porównaniu z elektrodą ITO. W obu przypadkach kierunek prądu zwarcia jest inny. W układzie ITO/CdTe/DIP/BCP/Ag prąd płynie przez warstwy od elektrody Ag do ITO, a w układzie ITO/CdTe/DIP/MoO<sub>3</sub>/Ag od ITO do Ag. Charakterystyki spektralne  $J_{sc}(\lambda)$  dla obu układów mają w zakresie  $\lambda > 420$  nm kształt podobny do kształtu widma absorpcji DIP (relacja symbatyczna). Nie obserwujemy zatem wpływu procesu 1 na kształt tych charakterystyk, a nośniki ładunku generowane są w procesie 2 (rys. 1b).



Rys. 5. Charakterystyki spektralne prądu zwarcia  $J_{sc}$  otrzymane dla układu ITO/ZnTe/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag (1) i dla układu ITO/F<sub>16</sub>ZnPc/BCP/Ag (2) oraz widma absorpcji warstw ZnTe (3) i F<sub>16</sub>ZnPc (4)



Rys. 6. Charakterystyka spektralna prądu zwarcia  $J_{sc}$  otrzymana dla układu ITO/CdTe/DIP/BCP/Ag (1) i dla układu ITO/CdTe/DIP/MoO<sub>3</sub>/Ag (2) oraz widma absorpcji warstw CdTe (3) i DIP (4)

W układzie z warstwą BCP przy interpowierzchni CdTe/DIP występuje bariera blokująca transport nośników ładunku (powinowactwo elektronowe i energia jonizacji CdTe są większe niż dla DIP), co pozwala zrozumieć niższe wartości prądu w tym układzie.

## 4. WNIOSKI

W pracy przedstawione zostały charakterystyki spektralne prądu zwarcia  $J_{sc}(\lambda)$  struktur hybrydowych zawierających planarne heterozłącze CdS/ftalocyjanina cynku, ZnTe/perfluoroftalocyjanina cynku i CdTe/diindenoperylen. W projektowaniu struktur brano pod uwagę dopasowanie zakresu absorpcji światła przez poszczególne warstwy, a także względne położenie poziomów energetycznych półprzewodników, umożliwiające dysocjację ekscytonów na powierzchni heterozłącza, a następnie transport nośników ładunku do elektrod. Otrzymane zależności  $J_{sc}(\lambda)$  pozwoliły wykazać obecność procesu fotogeneracji nośników ładunku poprzez dysocjację ekscytonów we wszystkich strukturach. Fotogenerację poprzez przejście pasmo – pasmo w półprzewodnikach nieorganicznych zaobserwowano w układach z heterozłączeniem CdS/ZnPc i ZnTe/F<sub>16</sub>ZnPc. Na badany efekt fotowoltaiczny duży wpływ miały również warstwy buforowe i elektrody.

Uzyskane wyniki wskazują, że układy z heterozłączeniami CdS/ZnPc i ZnTe/F<sub>16</sub>ZnPc charakteryzują się korzystniejszymi, w porównaniu z układem z heterozłączeniem CdTe/DIP, własnościami fotowoltaicznymi. Ocenę taką potwierdzają również nieprzedstawione tutaj pomiary napięcia obwodu otwartego i charakterystyki prądowo-napięciowe badanych struktur.

### **Podziękowania**

*Praca finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu NN515499040.*

## LITERATURA

1. Kumar P., Chand S.: Recent progress and future aspects of organic solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 20, pp. 377-415, 2012.
2. Myers J.D., Xue J.: Organic semiconductors and their applications in photovoltaic devices. *Polymer Reviews*, 52, pp. 1-37, 2012.
3. Lin Y., Li Y., Zhan X.: Small molecule semiconductors for high-efficiency organic photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.*, 41, pp. 4245-4272, 2012.
4. Palewicz M., Iwan A.: Polimerowe ogniwa słoneczne. *Polimery*, 56, Nr. 2, s. 99-107, 2011.
5. Ong P.-L., Levitsky I.A.: Organic/IV,III-V Semiconductor Hybrid Solar Cells. *Energies*, 3, pp. 313-334, 2010.
6. Skompska M.: Hybrid conjugated polymer/semiconductor photovoltaic cells. *Synthetic Metals*, 160, pp. 1-15, 2010.
7. Stickler B.A., Gruber M., Trimmel G., Schürer F., Zojer K.: Influence of transport-related material parameters on the I-V characteristic of inorganic-organic hybrid solar cells. *Organic Electronics*, 12, pp. 1434-1445, 2011.
8. Wright M., Uddin A.: Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 107, pp. 87-111, 2012.
9. Fan X., Zhang M., Wang X., Yang F., Meng X.: Recent progress in organic-inorganic hybrid solar cells. *J. Mater. Chem. A.*, 1, pp. 8694-8709, 2013.

10. Signerski R., Jarosz G., Kościelska B.: Photovoltaic effect in hybrid heterojunction formed from cadmium telluride and zinc perfluorophthalocyanine layers. *J. Non-Cryst. Solids*, 356, pp. 2053-2055, 2010.
11. Signerski R., Jarosz G.: Effect of buffer layers on performance of organic photovoltaic devices based on copper phthalocyanine-perylene dye heterojunction. *Opto-Electronics Review*, 19, pp. 468-473, 2011.
12. Hor A.M., R.O.: Photovoltaic properties of CdS/phthalocyanine heterojunction cells. *Can. J. Chem.*, 61, pp. 901-905, 1983.
13. Smertenko P.S., Kostylev U.P., Kislyuk U.U., Syngaevsky A.F., Zynios A., Dymitriev O.P.: Photovoltaic cells based on cadmium sulphide-phthalocyanine heterojunction. *Solar Energy & Solar Cells*, 92, pp. 976-979, 2008.
14. Szostak J., Signerski R., Godlewski J.: Photoelectric properties of a novel MEH-PPV/F16ZnPc heterojunction, *Phys. Stat. Sol. A*, 210, pp. 2353-2358, 2013.
15. Steindamm A., Brendel M., Topczak A.K., Pflaum J.: Thickness dependent effects of an intermediate molecular blocking layer on the optoelectronic characteristics of organic bilayer photovoltaic cells. *Appl. Phys. Letters*, 101, pp. 143302-4, 2012.

*Rękopis dostarczono dnia 12.03.2014 r.*

PHOTOVOLTAIC DEVICES BASED ON PLANAR  
II-VI SEMICONDUCTOR / MOLECULAR  
SEMICONDUCTOR HETEROJUNCTION

Ryszard SIGNERSKI, Grażyna JAROSZ, Justyna SZOSTAK, Jan GODLEWSKI

**ABSTRACT** *This article presents chosen results of research on hybrid solar cells based on inorganic II-VI semiconductor/molecular semiconductor heterojunctions. On the basis of energetic structure of fabricated devices and short-circuit current spectral response measured for these cells possible processes leading to photogeneration of free charge carriers were determined. For the cells based on CdS/ZnPc and ZnTe/F<sub>16</sub>ZnPc heterojunctions two processes were identified: direct photogeneration in inorganic semiconductors via band-to-band transitions and dissociation of excitons generated in molecular semiconductors that takes place at the interface of both semiconductors forming the junction. In contrast, only the latter process was observed in case of devices with CdTe/DIP heterojunction.*

**Keywords:** *photovoltaic effect, hybrid solar cells*

**Dr hab. inż. Grażyna JAROSZ, mgr inż. Justyna SZOSTAK, dr inż. Ryszard SIGNERSKI i prof. dr hab. Jan GODLEWSKI** pracują w zespole badawczym Katedry Fizyki Zjawisk Elektronowych na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej. Zespół kierowany przez prof. Jana Godlewskiego prowadzi badania własności elektrycznych i fotoelektrycznych materiałów i struktur molekularnych, które mogą być wykorzystywane w organicznych ogniach fotowoltaicznych, fotodiodach, diodach i tranzystorach.