

06;07

Гетеропереходная фотовольтаическая ячейка на основе смеси сополимера силана с производным фуллерена C₇₀

© С.В. Костромин¹, В.В. Малов², А.Р. Тамеев², С.В. Бронников¹,
L. Sacarescu³

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия

³ „Petru Poni“ Institute of Macromolecular Chemistry, Romanian Academy,
Iași, Romania
E-mail: k-serg-v.mail.ru

Поступило в Редакцию 29 июня 2015 г.

Изготовлены гетеропереходные фотовольтаические ячейки с использованием в качестве фотоактивного слоя смеси силанового сополимера с производным фуллерена PC₇₀BM и измерены их рабочие характеристики. На основании данных, полученных методом циклической вольтамперометрии, построена диаграмма энергетических уровней компонентов ячейки. Анализ диаграммы и фотоэлектрических характеристик фотовольтаической ячейки позволил найти пути увеличения ее эффективности.

В настоящее время актуальной проблемой является получение экологически чистой энергии из возобновляемых источников. Решением проблемы является, в частности, создание фотопреобразователей световой энергии в электрическую. Неорганические солнечные батареи на основе кремния уже получили широкое распространение, а их КПД в лучших образцах из кристаллического кремния составляет более 20%. Однако они имеют ряд недостатков: высокая стоимость, большой вес, значительные энергозатраты и загрязнение окружающей среды при производстве и очистке кремния. По этой причине большой интерес вызывают новые фотоактивные материалы и структуры, в частности гетеропереходные полимерные солнечные батареи (ГПСБ) [1]. Типичный фотоактивный слой ячейки ГПСБ представляет собой тонкую

пленку, содержащую полимер (донор электрона) и фуллерен или его производные (акцептор электрона). Достоинствами ГПСБ являются простота получения, низкая стоимость, малый вес и гибкость.

Наиболее подробно исследованы органические ГПСБ, в которых парой донор–акцептор является поли-3-гексилтиофен (РЗНТ) и [6,6]-фенил-С₆₁-метиловый эфир масляной кислоты (РС₆₀ВМ) соответственно [2]. Эффективность преобразования солнечной энергии в такой системе не превышает 5% [3]. В многослойных органических ГПСБ КПД устройств достигают 9.6% [4], а в органонеорганических ГПСБ на основе тетраметиламмония тригалогенида свинца со структурой перовскита — в диапазоне от 12 до 20% [5]. Для увеличения эффективности органических ГПСБ ведутся активные работы по поиску новых донорных и акцепторных фотоактивных материалов.

Цель данной работы заключалась в изготовлении ячейки ГПСБ на основе нового силанового сополимера и производного фуллерена С₇₀ и определении ее рабочих характеристик. Химическое строение компонентов рабочего слоя ячейки ГПСБ показано на рис. 1, *a, b*. В качестве донора использован сополимер метилсилана с дифенилсиланом (PSHDF) [6], а в качестве акцептора — производное фуллерена С₇₀: [6,6]-фенил-С₇₀-метиловый эфир масляной кислоты (РС₇₀ВМ), SES Research Co. Ltd. Схема ячейки ГПСБ и химическое строение компонентов активного слоя показаны на рис. 1, *c*.

Как видно из рис. 1, *c*, фотовольтаическая ячейка состоит из нескольких слоев: glass — стеклянная подложка; ITO — смешанный оксид индия–олова — фотоанод ячейки; PEDOT:PSS — комплекс поли-3,4-этилендиокситиофена с полистиролсульфонатом — буферный слой, который обеспечивает транспорт дырок, препятствуя электронам, к фотоаноду; PSHDF:РС₇₀ВМ — смесь PSHDF и РС₇₀ВМ; LiF/Al — фотокатод ячейки. Смесь PSHDF и РС₇₀ВМ растворяли в хлороформе и путем центрифугирования подложки получали на ней тонкие пленки толщиной от 300 до 500 nm.

Измерение вольт-амперной характеристики (ВАХ) — зависимости плотности тока J от напряжения V — фотовольтаических ячеек проводили в атмосфере аргона с использованием источника-измерителя Keithley 2400 (Keithley Instruments, Inc.) и имитатора солнечного света Oriel 96000 (Newport Corp.) при интенсивности излучения $P_{in} = 100 \text{ mW/cm}^2$ (стандарт AM 1.5G). На рис. 2 показана ВАХ ячейки, состоящей из смеси PSHDF с РС₇₀ВМ в массовом соотношении 1:1,

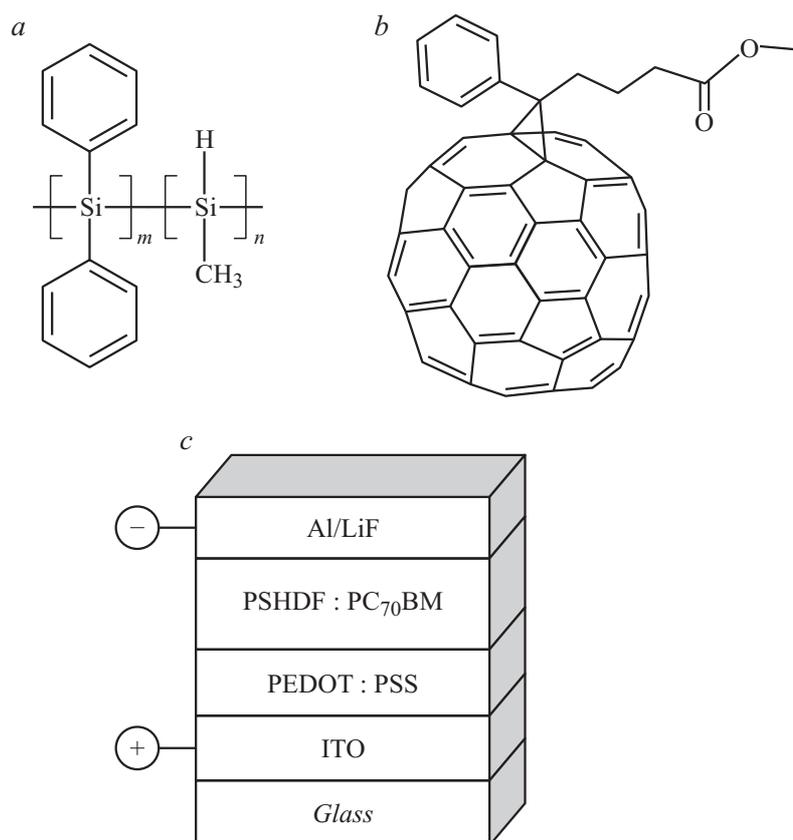


Рис. 1. Химическое строение компонентов рабочего слоя PSHDF ($m = 7$, $n = 1$) (a) и PC₇₀BM (b), и схематическое изображение фотовольтаической ячейки (c).

без освещения и при освещении. Из зависимости плотности светового тока от напряжения (кривая 2) определили следующие характеристики ячейки: ток короткого замыкания $J_{sc} = 1.32 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$, напряжение разомкнутой цепи $V_{oc} = 0.643 \text{ V}$ и коэффициент заполнения $FF = 0.272$. В разных образцах значения тока короткого замыкания J_{sc}

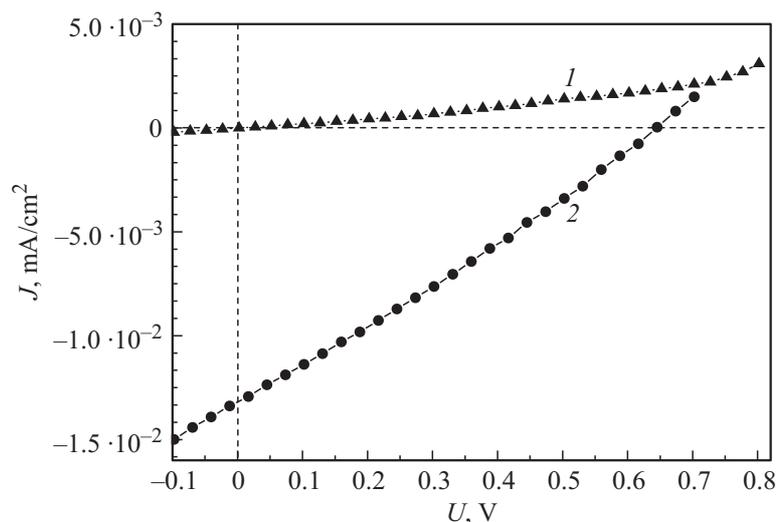


Рис. 2. Зависимость плотности темного (1) и светового (2) токов от напряжения для ячейки ГПСБ на основе смеси PSHDF:PC₇₀BM (1:1).

лежали в пределах от 0.01 до 0.02 mA/cm^2 , а напряжения разомкнутой цепи V_{oc} — между 0.60 и 0.76 V в зависимости от толщины рабочего слоя.

КПД преобразования мощности падающего света в электрическую в изготовленных ячейках определяли по стандартной формуле

$$\mu = \frac{J_{sc} V_{oc} FF \cdot 100\%}{P_{in}}.$$

Значения КПД оказались относительно низкими (порядка 0.003%), что является следствием низких значений J_{sc} и FF . Однако величина напряжения открытой цепи V_{oc} превысила таковую для стандартных фотовольтаических гетеропереходных ячеек на основе P3HT и PC₆₀BM. Полагаем, что это является следствием увеличения поглощения света ГПСБ в видимой области (400–640 nm) в связи с образованием комплекса с переносом заряда (КПЗ), а также значительным повышением квантового выхода фотогенерации свободных носителей заряда. К примеру, как установлено в работе [7], время переноса электрона с

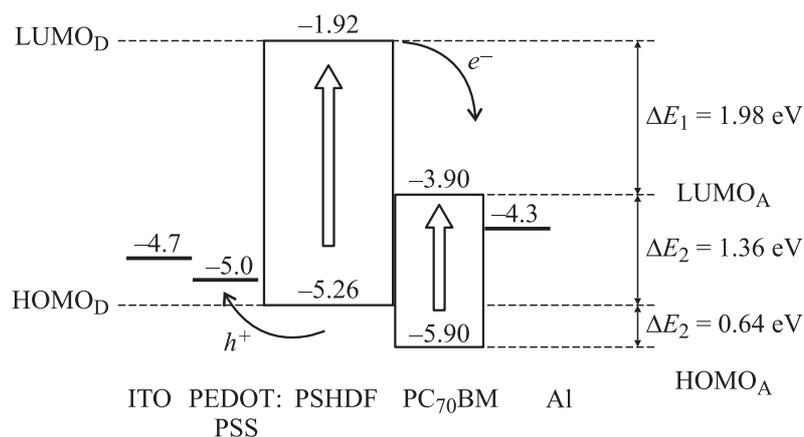


Рис. 3. Диаграмма энергетических уровней компонентов ГПСБ.

полифениленвинилена на фуллерен не превышает 50 fs при фотовозбуждении донорно-акцепторной системы.

Ранее для изучения взаимодействия между донором и допантом в качестве модельной системы ГПСБ мы исследовали смесь PSHDF с фуллереном C_{60} . Методами УФ- и люминесцентной спектроскопии было показано, что компоненты смеси формируют КПЗ [6]. Обнаруженный эффект может быть использован при изготовлении ГПСБ, где система полисилан–фуллерен будет выполнять роль фотоактивного слоя. В отличие от фуллерена C_{60} , $PC_{70}BM$ обладает хорошей растворимостью в различных растворителях и значительно более широкой областью поглощения в видимой части спектра (400–640 nm), что положительно сказывается на эффективности преобразования солнечной энергии в фотовольтаических материалах.

На рис. 3 приведена диаграмма энергетических уровней: высших заполненных молекулярных орбиталей (HOMO) и низших незаполненных молекулярных орбиталей (LUMO) для компонентов ГПСБ. Значения энергий энергетических уровней для PSHDF и $PC_{70}BM$ были определены методом циклической вольтамперометрии, а для остальных компонентов ячейки взяты из литературы [2,3]. Разность энергий $LUMO_D - HOMO_D$ и $LUMO_A - HOMO_A$ обозначена стрелками.

Для анализа эффективности работы ГПСБ используют следующие показатели диаграммы энергетических уровней [2]: $\Delta E_1 = \text{LUMO}_D - \text{LUMO}_A$ определяет движущую силу диссоциации экситонов на полимере (донор) для преодоления энергии связи в экситоне и движение электрона к фотоаноду; $\Delta E_2 = \text{LUMO}_A - \text{HOMO}_D$ определяет величину V_{oc} и $\Delta E_3 = \text{HOMO}_D - \text{HOMO}_A$ определяет движущую силу диссоциации экситонов на PC₇₀BM (акцептор) и движение дырок к фотокатоду.

Как видно из диаграммы, ΔE_3 невелика (0.64 eV), что обеспечивает успешную диссоциацию экситонов на акцепторе и движение дырок к катоду, а ΔE_2 , напротив, велика (1.36 eV), что положительно сказывается на величине напряжения открытой цепи V_{oc} и соответственно КПД ячейки. В то же время ΔE_1 достаточно велика (~ 2 eV), что вызывает большие потери энергии при диссоциации экситонов (для сравнения: энергия связи дырки и электрона в экситоне порядка 0.3–0.5 eV [2]). Следовательно, для повышения эффективности диссоциации экситона, сформированного на полимере, необходимо понизить значение LUMO_D .

Полимер прямым образом не участвует в поглощении света в видимой области, но способствует образованию КПЗ от экситонов PC₇₀BM. Действительно, перенос заряда происходит, вероятно, вследствие поглощения света PC₇₀BM и последующего переноса заряда к полимеру, поскольку уровни HOMO_A и LUMO_A выше, чем уровни HOMO_D и LUMO_D соответственно (рис. 3). Подобная роль широкой энергетической зоны полимера обсуждалась в работе [8].

Таким образом, создана фотовольтаическая ячейка ГПСБ на основе силанового сополимера PSHDF (донор) и производного фуллерена PC₇₀BM (акцептор). Полученная ячейка демонстрирует достаточно высокое значение напряжения разомкнутой цепи V_{oc} , что делает ее перспективной для дальнейших исследований. Предполагается улучшить параметры ячейки путем оптимизации состава (соотношение донор/акцептор и/или добавление третьего компонента) и толщины рабочего слоя, а также изменением состава буферного слоя.

Авторы выражают благодарность М.Г. Тедорадзе и Д.А. Лыпенко за помощь в приготовлении пленочных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-00170) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00033).

Список литературы

- [1] *Wright M., Uddin A.* // *Solar Energy Mater. Solar Cells.* 2012. V. 107. P. 87–111.
- [2] *He Y., Li Y.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. P. 1970–1983.
- [3] *Ma W., Yang C., Gong X.* et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2005. V. 15. P. 1617–1622.
- [4] *Li W., Furlan A., Hendriks K.H.* et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 5529–5532.
- [5] *Green M.A., Emery K., Hishikawa Y.* et al. // *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 2014. V. 23. P. 1–9.
- [6] *Sacarescu L., Kostromin S., Bronnikov S.* // *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 149–150. P. 430–436.
- [7] *Brabec C.J., Zerza G., Cerullo G.* et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 340. P. 232–236.
- [8] *Mizuno T., Akasaka Y., Tachibana H.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2012. V. 51. P. 10NE31.