

07

## **Фотовольтаический эффект и подвижность носителей заряда в слоях композиции сополимера битиофена или ротаксана на его основе и производного фуллерена C<sub>70</sub>**

© С.В. Костромин<sup>1</sup>, В.В. Малов<sup>2</sup>, А.Р. Тамеев<sup>2</sup>,  
С.В. Бронников<sup>1</sup>, А. Farcas<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия

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

Поступило в Редакцию 14 июля 2016 г.

Изготовлены органические фотовольтаические ячейки с объемным гетеропереходом, в которых в качестве фотоактивного слоя использованы смеси сополимера битиофена или ротаксана на его основе с производным фуллерена PC<sub>70</sub>BM. Определена подвижность носителей заряда в слоях смесей, измерены вольт-амперные характеристики фотовольтаических ячеек и построена диаграмма энергетических уровней компонентов ячейки. Установлено, что компонент полиротаксана–макроцикл–изолирует часть тиофеновых участков макромолекулы, затрудняя транспорт носителей заряда и вызывая большие потери энергии при диссоциации экситонов, и, как следствие, снижая фотовольтаический эффект.

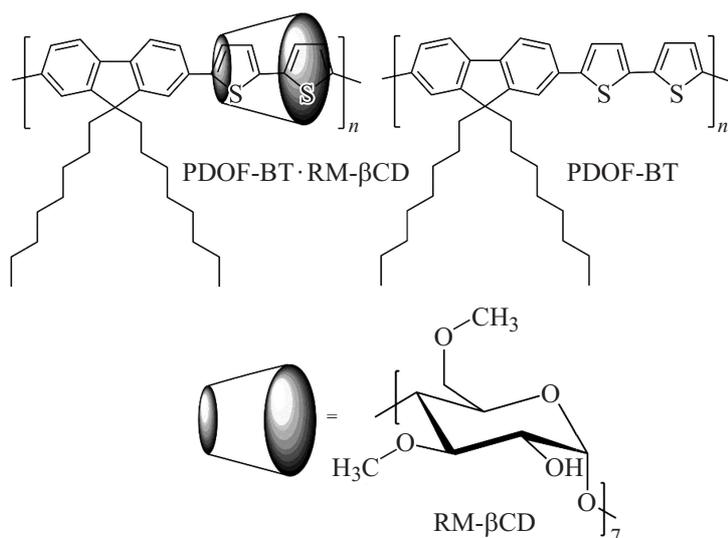
DOI: 10.21883/PJTF.2017.03.44230.16406

В связи с загрязнением окружающей среды и исчерпанием минеральных ресурсов актуальной проблемой является получение экологически чистой энергии из возобновляемых источников. Одним из путей решения проблемы является создание фотовольтаических солнечных батарей, преобразующих солнечную энергию в электрическую.

В последние годы широкое распространение получили органические фотовольтаические ячейки (ОФЯ), которые, ввиду потенциально низкой стоимости, малого веса и технологичности изготовления, рассматриваются как одни из перспективных устройств для производства солнечных батарей [1]. В качестве материала для фотоактивного слоя ОФЯ интерес вызывает смесь электронодонорного (Д) полимера и электроноакцепторного (А) соединения, в которой формируется объемный гетеропереход (ОГП). Фуллерен и его производные оказались наиболее эффективными акцепторами для Д-полимеров с системой  $\pi$ -сопряженных связей. К примеру, наибольших успехов в создании ОФЯ удалось достичь при использовании тиофеновых полимеров и производных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [2,3].

Успешное развитие супрамолекулярной химии способствовало созданию новых супрамолекулярных комплексов включения — ротаксанов, состоящих из одного или нескольких макроциклов, нанизанных на линейные (макро)молекулы [4]. „Нанизывание“ макроцикла на сопряженные цепи макромолекул не нарушает  $\pi$ -сопряжения вдоль цепи и способствует улучшению растворимости, морфологии, термической стабильности и пленкообразующей способности полученного комплекса [5–8].

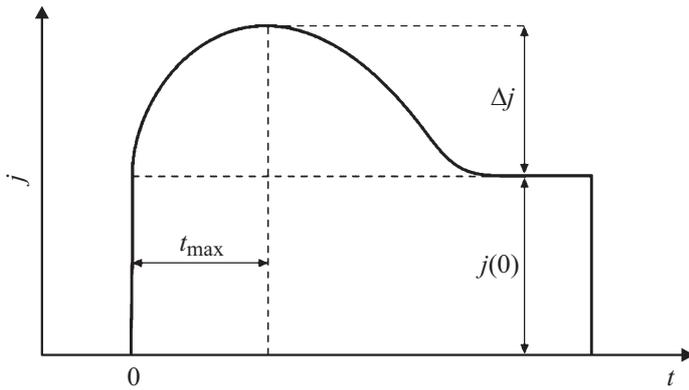
Цель данной работы заключалась в изготовлении и определении рабочих характеристик ОФЯ, в которых ОГП сформирован сопряженным полимером (а также ротаксаном на его основе) и производным фуллерена  $C_{70}$ . Для формирования ОГП в качестве Д-полимера были выбраны сополимер флуорена с битиофеном (PDOF-BT) и ротаксан на основе PDOF-BT и макроциклов метилированного  $\beta$ -циклодекстрина (PDOF-BT · RM- $\beta$ CD). Химическое строение PDOF-BT, PDOF-BT · RM- $\beta$ CD представлено на рис. 1. Детали синтеза данных соединений приведены в работе [9]. Идея использования ротаксана заключается в следующем. В ротаксане PDOF-BT · RM- $\beta$ CD участки цепи сопряжения полимера капсулированы макроциклами путем нековалентных взаимодействий, что позволяет макроциклам двигаться поступательно и вращательно вне зависимости от длины сопряжения полимера, в то время как линейные молекулы стерически закрывают функциональные группы и таким образом усиливают их химическую, фотохимическую и термическую стабильность. В качестве акцептора электронов использовали РС<sub>70</sub>ВМ—метиловый эфир [6,6]-фенил- $C_{71}$ -масляной кислоты (SES Research Co. Ltd.). Массовое соотношение компонентов в обе-



**Рис. 1.** Химическое строение компонентов рабочего слоя: PDOF-BT и PDOF-BT·RM-βCD.

их донорно-акцепторный смеси PDOF-BT:PC<sub>70</sub>BM и PDOF-BT·RM-βCD:PC<sub>70</sub>BM, растворенных в хлороформе, было равно 1:3.

Для проведения исследований были изготовлены образцы ОФЯ следующей структуры: стеклянная подложка со слоем ITO (смесь оксидов индия и олова) — фотоанод ячейки; слой комплекса поли-3,4-этилендиокситиофена с полистиролсульфонатом (PEDOT:PSS) — буферный слой, обеспечивающий транспорт дырок к фотоаноду; слой из смеси Д-полимера с А-производным фуллерена (PDOF-BT:PC<sub>70</sub>BM или PDOF-BT·RM-βCD:PC<sub>70</sub>BM) — фотоактивный слой; слой LiF — катодный буферный слой и Al — фотокатод ячейки. Схема ОФЯ приведена в работе [10]. Слои PEDOT:PSS и Д-А-смеси готовили путем центрифугирования подложки, их толщина составляла 35–40 и 100–150 nm соответственно. Слои LiF (0.9 nm) и Al (70 nm) наносили термическим напылением вещества в вакуумной установке. Условия нанесения буферного слоя и измерения вольт-амперной характеристики (ВАХ) образцов ОФЯ были описаны ранее [10,11]. Регистрацию ВАХ



**Рис. 2.** Сигнал переходного тока и его характерные параметры:  $j(0)$  — емкостный ток,  $\Delta j$  — максимальное изменение тока проводимости,  $t_{\max}$  — момент времени, когда ток достигает максимального значения.

проводили в атмосфере аргона с использованием источника-измерителя Keithley 2400 (Keithley Instruments, Inc.) и имитатора солнечного света Oriol 96000 (Newport Corp.) при интенсивности излучения  $P_{in} = 100 \text{ mW/cm}^2$  (условие AM 1.5). Из ВАХ ячеек с фотоактивным слоем, состоящим из смеси PDOF-ВТ с PC<sub>70</sub>BM и PDOF-ВТ·RM-βCD с PC<sub>70</sub>BM, при освещении определили следующие характеристики: ток короткого замыкания  $J_{sc}$  (2.19 и 1.89 mA/cm<sup>2</sup> соответственно), напряжение разомкнутой цепи  $V_{oc}$  (0.56 и 0.28 V соответственно) и коэффициент заполнения  $FF$  (0.32 и 0.28 соответственно).

Эффективность преобразования мощности падающего света в электрическую ( $PCE$ ) в образцах ОФЯ определяли по стандартной формуле

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

Для систем PDOF-ВТ:PC<sub>70</sub>BM и PDOF-ВТ·RM-βCD:PC<sub>70</sub>BM  $PCE$  составила 0.39 и 0.15% соответственно.

Подвижность носителей заряда в образцах фотоактивного слоя Д–А-смеси полимер–фуллерен определяли с помощью метода CELIV (Charge Carrier Extraction by Linearly Increasing Voltage) [12]. Данный метод позволяет оценить подвижность равновесных (термически генери-

руемых) носителей заряда. Идея метода заключается в подаче импульса линейно возрастающего напряжения и регистрации переходного тока. В случае линейно возрастающего напряжения нет большого начального всплеска тока смещения, который обычно затрудняет измерения во времяпролетном эксперименте (TOF) [13]. Измерительная установка была описана ранее в работе [14]. Добавим, что она включала цифровой USB-осциллограф DL-Analog Discovery, который выполнял роли генератора опорного импульса и осциллографа для регистрации переходного тока. Входное сопротивление осциллографа регулировали в диапазоне от  $50 \Omega$  до  $1 \text{ k}\Omega$  с помощью набора сопротивлений. Характерные параметры сигнала переходного тока показаны схематично на рис. 2.

В рамках метода CELIV подвижность носителей заряда  $\mu$  определяется по формуле [12]

$$\mu = \frac{2d^2}{3At_{\max}^2(1 + 0.36\Delta j/j(0))},$$

где  $j(0)$  — емкостный ток;  $\Delta j$  — максимальное изменение тока проводимости;  $t_{\max}$  — момент времени, когда ток достигает максимального значения;  $A = U(t)/t$  — темп изменения прикладываемого напряжения;  $d$  — толщина слоя. Данная формула соответствует условию  $\Delta j \sim j(0)$ , при котором время пролета носителей заряда через образец одного порядка величины со временем диэлектрической релаксации материала. Измеренные сигналы полностью связаны с транспортом дырок в образцах PDOF-ВТ и PDOF-ВТ·RM- $\beta$ CD, поскольку подвижность электронов в слое PC<sub>70</sub>BM, измеренная таким же методом, не менее чем  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  [15]. Значения подвижности в слое ОГП при напряженности электрического поля  $2 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$  для систем PDOF-ВТ:PC<sub>70</sub>BM и PDOF-ВТ·RM- $\beta$ CD:PC<sub>70</sub>BM составили  $2.13 \cdot 10^{-4}$  и  $1.25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  соответственно. Видно, что значения характеристик в образцах с PDOF-ВТ выше, чем в образцах с PDOF-ВТ·RM- $\beta$ CD. Уменьшение подвижности дырок в композиции PDOF-ВТ·RM- $\beta$ CD по сравнению с PDOF-ВТ означает, что в ротаксане PDOF-ВТ·RM- $\beta$ CD макроцикл ( $\beta$ -циклодекстрин), „нанизанный“ на макромолекулу PDOF-ВТ, „выключает“ часть тиофеновых участков макромолекулы, снижая тем самым концентрацию транспортных центров, участвующих в межмолекулярном переносе носителей заряда. Возможна также агрегация макромолекул вследствие взаимодействия

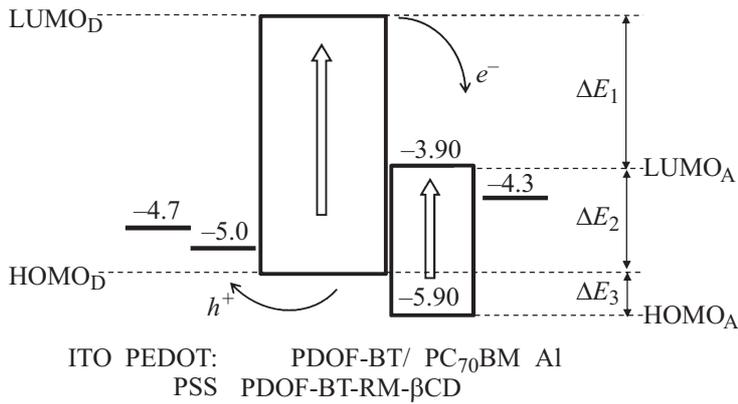


Рис. 3. Диаграмма энергетических уровней компонентов ОФЯ.

свободных гидроксильных групп на наружной поверхности макроциклов. По этим причинам ток короткого замыкания падает при переходе от образца PDOF-BT к PDOF-BT · RM-βCD.

На рис. 3 приведена диаграмма энергетических уровней: высших заполненных молекулярных орбиталей (HOMO) и низших незаполненных молекулярных орбиталей (LUMO) для компонентов ОПЭ, определенных методом циклической вольтамперометрии. Разность энергий донора (PDOF-BT или PDOF-BT · RM-βCD)  $LUMO_D - HOMO_D$  и акцептора (PC<sub>70</sub>BM)  $LUMO_A - HOMO_A$  обозначены стрелками.

Для анализа эффективности работы ОФЯ используют следующие показатели диаграммы энергетических уровней [3]:  $\Delta E_1 = LUMO_D - LUMO_A$  определяет движущую силу диссоциации экситонов на полимере (донор) для преодоления энергии связи в экситоне и переноса электрона к фотокатоду;  $\Delta E_2 = LUMO_A - HOMO_D$  определяет величину  $V_{oc}$  и  $\Delta E_3 = HOMO_D - HOMO_A$  определяет движущую силу диссоциации экситонов на PC<sub>70</sub>BM (акцептор) и переноса дырок к фотоаноду. Значения  $\Delta E_3$  для PDOF-BT:PC<sub>70</sub>BM и PDOF-BT · RM-βCD:PC<sub>70</sub>BM невелики (0.33 и 0.34 eV соответственно), что обеспечивает успешную диссоциацию экситонов на акцепторе и перенос дырок к фотокатоду, а  $\Delta E_2$ , напротив, велики (1.73 и 1.74 eV соответственно), что положительно сказывается на величине напряже-

ния открытой цепи  $V_{oc}$  и, следовательно, эффективности ОФЯ. Однако  $\Delta E_1$  для системы PDOF-BT · RM- $\beta$ CD:PC<sub>70</sub>BM выше, чем для системы PDOF-BT:PC<sub>70</sub>BM (1.51 и 1.35 eV соответственно). Следовательно, наличие макроцикла в ротаксане вызывает бóльшие потери энергии при диссоциации экситонов, чем в системе с PDOF-BT.

Таким образом, созданы ОФЯ, в которых в качестве фотоактивного слоя с объемным гетеропереходом использованы смеси сополимера битиофена (PDOF-BT) или ротаксана на основе PDOF-BT и макроциклов  $\beta$ -циклодекстрина (PDOF-BT · RM- $\beta$ CD) и производного фуллерена PC<sub>70</sub>BM. Показано, что макроцикл ( $\beta$ -циклодекстрин) изолирует тиофеновый участок макромолекулы, препятствуя транспорту носителей заряда, что способствует увеличению потерь энергии при диссоциации экситонов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 15-13-00170) и Румынского национального департамента научных исследований (the Romanian National Authority for Scientific Research, CNCS–UEFISCDI, проект PN-II-ID-PCE-2011-3-0035).

## Список литературы

- [1] *Wright M., Uddin A.* // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2012. V. 107. P. 87–111.
- [2] *Boudreault P.-L.T., Najari A., Leclerc M.* // Chem. Mater. 2011. V. 23. P. 456–469.
- [3] *He Y., Li Y.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 1970–1983.
- [4] *Huang F., Gibson H.W.* // Progr. Polym. Sci. 2005. V. 30. P. 982–1018.
- [5] *Brovelli S., Cacialli F.* // Small. 2010. V. 6. P. 2796–2820.
- [6] *Brovelli S., Sforazzini G., Serri M.* et al. // Adv. Funct. Mat. 2012. V. 22. P. 4284–4291.
- [7] *Farcas A., Tregnago G., Resmerita A.-M.* et al. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2014. V. 52. P. 460–471.
- [8] *Farcas A., Resmerita A.M., Aubert P.-H.* et al. // Macromol. Chem. Phys. 2015. V. 216. P. 662–670.
- [9] *Farcas A., Ghosh I., Grigoras V.C.* et al. // Macromol. Chem. Phys. 2011. V. 212. P. 1022–1031.
- [10] *Костромин С.В., Малов В.В., Тамеев А.Р.* и др. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 1. С. 49–55.
- [11] *Степаненко С.Н., Тамеев А.Р., Тедорадзе М.Г.* и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 2. С. 165–170.

- [12] *Juška G., Arlauskas K., Viliūnas M.* et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. R16235–16238.
- [13] *Sper W.E.* // J. Non-Cryst. Solids. 1983. V. 59–60. P. 1–13.
- [14] *Юсупов А.Р., Тамеев А.Р., Лачинов А.Н.* и др. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 24. С. 18–25.
- [15] *Mihaiilechi V.D., van Duren J.K.J., Blom P.W.M.* et al. // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 13. P. 43–46.