

07.3

## Перовскитный солнечный элемент с дырочным транспортным слоем на основе комплекса полианилина

© О.Д. Якобсон<sup>1</sup>, О.Л. Грибкова<sup>1</sup>, А.Р. Тамеев<sup>1,2</sup>, Е.И. Теруков<sup>3,4</sup><sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет „Высшая школа экономики“, Москва<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия<sup>4</sup> НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: iakobson.olga@yandex.ru

Поступило в Редакцию 6 мая 2019 г.

В окончательной редакции 6 мая 2019 г.

Принято к публикации 7 мая 2019 г.

Впервые разработаны перовскитные солнечные элементы с фотоактивным слоем из иодида метиламмония свинца и дырочно-транспортным слоем на основе комплекса полианилина с поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислотой. Эффективность фотопреобразования полученных устройств соответствует известным мировым аналогам. По результатам моделирования оптических параметров ячейки в рамках модели Максвелла–Гарнета установлено, что наблюдаемая экспериментально слабая зависимость КПД фотопреобразования устройства от толщины слоя перовскита в диапазоне 350–500 нм связана с отсутствием заметного изменения как количества поглощенной фотоактивным слоем энергии, так и темпа генерации экситонов.

**Ключевые слова:** перовскиты, солнечные элементы, полианилин, моделирование.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.16.48145.17866

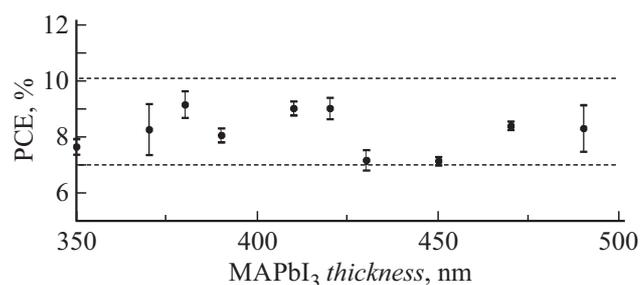
В настоящее время идут активные разработки солнечных элементов (СЭ), включающих в качестве фотоактивного материала металлоорганические соединения со структурой перовскита (галогениды метиламмония или формамидиния свинца или олова) [1,2]. Применение таких соединений не только позволяет приблизить эффективность работы устройств на их основе к эффективности работы традиционных кремниевых СЭ, но и дает возможность создавать легкие, недорогие и гибкие пленочные устройства с помощью нетрудоемких технологий (термонапыление в вакууме, полив из раствора, печать).

Важную роль в структуре СЭ играют зарядо-транспортные слои, повышающие эффективный сбор электронов и дырок на соответствующих электродах [3]. Наиболее распространенным материалом для дырочно-транспортного слоя (ДТС) органических СЭ является водорастворимый комплекс поли-3,4-этилендиокситиофена с полистиролсульфонатом [4]. Присущие этому комплексу недостатки (образование твердой фазы в дисперсии при хранении, относительно высокая кислотность, гигроскопичность слоя [3]) делают актуальным поиск новых полимерных материалов для ДТС.

Недавно нами было показано, что комплекс полианилина с поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислотой (ПАНИ–ПАМПСК), который характеризуется достаточным уровнем проводимости [5,6], стабильностью электрических и оптических свойств в течение двух лет и более [7], может быть успешно применен в качестве транспортных слоев устройств органической электроники, в частности дырочно-транспортных слоев

органических СЭ с объемным гетеропереходом [8]. В то же время в перовскитных солнечных элементах (ПСЭ) с фотоактивным слоем (ФС) на основе органо-неорганических соединений перовскитной структуры (например, иодида метиламмония свинца (МАРbI<sub>3</sub>)) подобные комплексы полианилина (ПАНИ) применялись редко. Примером могут служить данные работы [9], в которой в качестве ДТС была использована пленка комплекса ПАНИ с полистиролсульфокислотой (ПССК), а также многокомпонентная система на его основе с добавлением поверхностно-активных веществ, и данные [10], где использовался привитый сополимер ПАНИ и ПССК.

В настоящей работе был применен ДТС на основе комплекса ПАНИ–ПАМПСК при создании ПСЭ с фотоактивным слоем из иодида метиламмония свинца МАРbI<sub>3</sub> и определен диапазон оптимальной толщины МАРbI<sub>3</sub>. При этом экспериментальные характеристики ПСЭ с учетом толщины МАРbI<sub>3</sub> были сопоставлены



**Рис. 1.** Зависимость КПД фотопреобразования ПСЭ от толщины ФС.

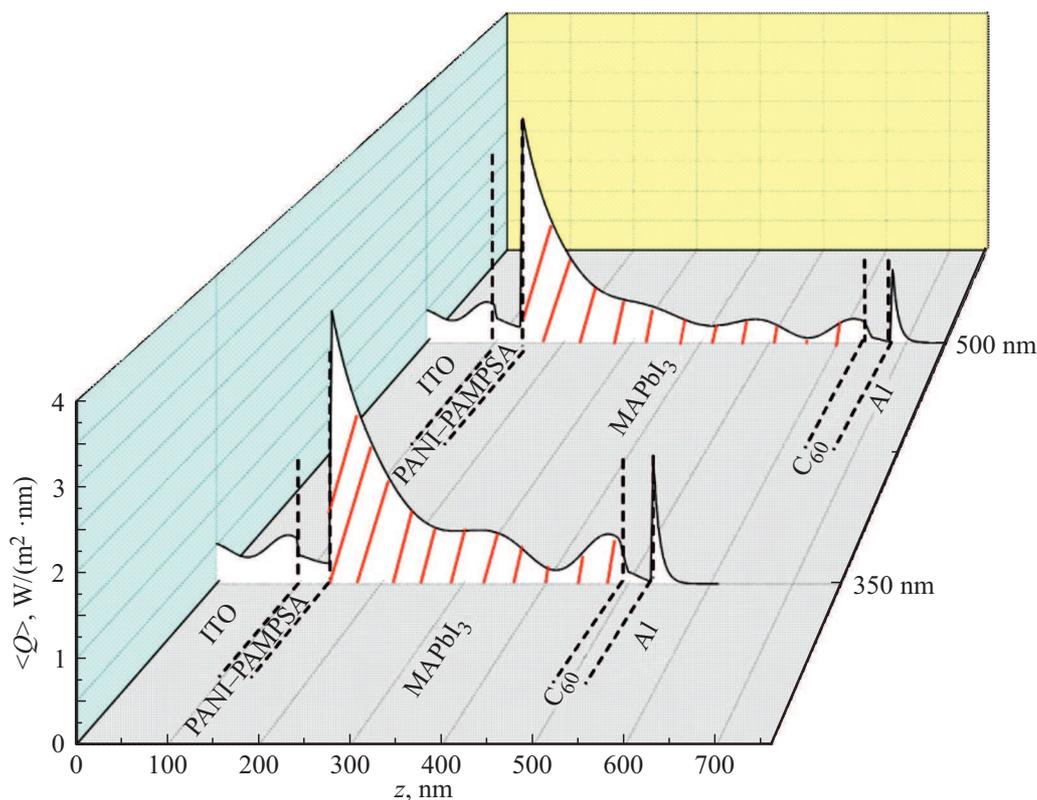


Рис. 2. Зависимость поглощенной энергии в приборе от координаты для ПСЭ с ФС толщиной 350 и 500 nm.

с результатами моделирования оптических параметров ПСЭ в рамках модели Максвелла–Гарнета.

Комплексы ПАНИ–ПАМПСК были приготовлены по описанной ранее методике [11]. Тонкие пленки комплекса ПАНИ–ПАМПСК были получены методом полива из дисперсии на стеклянную прозрачную подложку, покрытую проводящим слоем смеси оксидов индия и олова (ITO), с последующим отжигом ( $70^\circ\text{C}$ ) в атмосфере аргона в течение 10 min. Слой перовскита наносился методом центрифугирования (5000 rpm, 30 s), для чего были использованы  $90 \mu\text{l}$  N,N-диметилформамида, содержащего 1.5 M метиламмония иодида ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ , Dyesol) и 1.5 M иодида свинца ( $\text{PbI}_2$ , AlfaAesar). Слой перовскита  $\text{MAPbI}_3$  формировался способом, описанным нами ранее [12]. Электрон-транспортный слой фуллерена  $\text{C}_{60}$ , блокирующий слой 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина (BCP), и электрод Al были нанесены методом вакуумного термического напыления. Образцы ПСЭ имели структуру ITO (100 nm)/ПАНИ–ПАМПСК (40 nm)/ $\text{MAPbI}_3$  (изменяемой толщины)/ $\text{C}_{60}$  (40 nm)/BCP (7 nm)/Al (80 nm).

Ряд публикаций указывает на зависимость эффективности работы ПСЭ от толщины перовскитного слоя [13,14]. В связи с этим в настоящей работе было изучено влияние толщины слоя перовскита на рабочие характеристики ПСЭ.

На рис. 1 приведены усредненные значения КПД фотопреобразования для полученных ПСЭ с ФС на основе

иодида метиламмония свинца перовскитной структуры, толщина которого изменялась в диапазоне 350–500 nm.

Видно, что изменение толщины перовскитного слоя в диапазоне 350–500 nm не оказывает существенного влияния на эффективность работы ПСЭ: для всех устройств КПД варьировался в диапазоне 7–10%. Следует отметить, что полученные значения КПД фотопреобразования сопоставимы с данными, описанными в литературе для устройств ПСЭ с ДТС на основе ПАНИ–ПССК и привитого сополимера ПАНИ–ПССК, не модифицированных добавками [9,10].

Для расчета оптических характеристик многослойных структур ПСЭ использовался метод матриц переноса, разработанный Хэвенсом (Heavens) и впервые примененный для органических солнечных элементов Петтерссоном (Pettersson). В теории матриц переноса свет рассматривается как плоская волна, причем для фотоэлектрических устройств рассматривается только свет при нормальном падении на подложку. Распространение электрического поля через каждый слой описывается матрицей  $2 \times 2$ . При этом каждый слой многослойного устройства описывается своим комплексным показателем преломления ( $n = n' + ik$ ) и толщиной. Более подробное описание теории приведено в [15]. При моделировании оптических свойств ПСЭ с ФС из иодида метиламмония свинца и ДТС на основе комплекса ПАНИ–ПАМПСК в качестве исходных данных были использованы полученные экспериментально методом эллипсометрии оптические константы (показатель пре-

Темп генерации экситонов в зависимости от толщины ФС

Толщина ФС, nm	Темп генерации экситонов в активном слое, $10^{-16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
350	9.6
370	9.5
400	9.4
450	9.4
500	9.9

ломления  $n'$  и коэффициент экстинкции  $k$ ) для пленки ПАНИ–ПАМПСК, слоя ИТО и слоя  $\text{MAPbI}_3$ , а также литературные данные для остальных слоев устройства: для  $\text{C}_{60}$  [16] и слоя Al [17]. Рассмотренный спектральный диапазон лежал от 360 до 800 nm.

На рис. 2 представлена типичная зависимость поглощенной энергии в приборе от координаты для ПСЭ с ФС толщиной 350 и 500 nm. Видно, что с ростом толщины ФС практически отсутствует увеличение количества поглощенной энергии (наблюдается сглаживание максимумов поглощения с ростом толщины ФС), прирост интеграла поглощенной энергии для пленки толщиной 500 nm составляет только 3.5% по сравнению с таковым для пленки толщиной 350 nm. При этом при прохождении через толстые слои в реальных устройствах увеличивается вероятность потерь разделенных зарядов.

Результаты моделирования темпа генерации экситонов в активном слое ПСЭ представлены в таблице.

Как видно из таблицы, расчеты указывают на слабую зависимость темпа генерации экситонов в ФС от его толщины.

Таким образом, установлено, что толщина слоя перовскита  $\text{MAPbI}_3$  в диапазоне 350–500 nm слабо (коэффициент вариации составляет 8.44%) влияет на эффективность работы ПСЭ. Моделирование ПСЭ позволило выявить, что это связано с отсутствием заметного изменения как количества поглощенной фотоактивным слоем энергии, так и темпа генерации экситонов в  $\text{MAPbI}_3$  с ростом его толщины.

## Благодарности

Авторы благодарят Р.Ш. Ихсанова (НИУ ВШЭ) за ценные замечания по моделированию оптических параметров солнечных элементов.

## Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-23045) и Министерства науки и высшего образования РФ (оборудование). А.Р. Тамеев также выполнил часть исследования по моделированию в рамках Программы фундаментальных исследований Национального исследовательского университета „Высшая школа экономики“.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Zhao Z., Gu F., Rao H., Ye S., Liu Z., Bian Z., Huang C. // *Adv. Energy Mater.* 2019. V. 9. N 3. P. 1802671.
- [2] Torabi N., Behjat A., Zhou Y., Docampo P., Stoddard R.J., Hillhouse H.W., Ameri T. // *Mater. Today Energy.* 2019. V. 12. P. 70–94.
- [3] Po R., Carbonera C., Bernardi A., Camaioni N. // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. N 2. P. 285–310.
- [4] Mehmood U., Al-Ahmed A., Hussein I.A. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 57. P. 550–561.
- [5] Омельченко О.Д., Грибкова О.Л., Тамеев А.Р., Ванников А.В. // *Письма в ЖТФ.* 2014. Т. 40. В. 18. С. 66–71.
- [6] Jakobson O.D., Gribkova O.L., Tameev A.R., Kravchenko V.V., Egorov A.V., Vannikov A.V. // *Synth. Met.* 2016. V. 211. P. 89–98.
- [7] Якобсон О.Д., Грибкова О.Л., Некрасов А.А., Тверской В.А., Иванов В.Ф., Мельников П.В., Поленов Е.А., Ванников А.В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2016. Т. 52. № 6. С. 613–620.
- [8] Jakobson O.D., Gribkova O.L., Tameev A.R., Nekrasov A.A., Saranin D.S., Di Carlo A. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 65. P. 309–317.
- [9] Lee K., Cho K.H., Ryu J., Yun J., Yu H., Lee J., Na W., Jang J. // *Electrochim. Acta.* 2017. V. 224. P. 600–607.
- [10] Lim K.-G., Ahn S., Kim H., Choi M.-R., Huh D.H., Lee T.-W. // *Adv. Mater. Interfaces.* 2016. V. 3. N 9. P. 1500678.
- [11] Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Trchova M., Ivanov V.F., Sazikov V.I., Razova A.B., Tverskoy V.A., Vannikov A.V. // *Polymer.* 2011. V. 52. N 12. P. 2474–2484.
- [12] Saranin D.S., Mazov V.N., Luchnikov L.O., Lypenko D.A., Gostishev P.A., Muratov D.S., Podgorny D.A., Migunov D.M., Didenko S.I., Orlova M.N., Kuznetsov D.V., Tameev A.R., Di Carlo A. // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. N 23. P. 6179–6186.
- [13] Wang K., Liu C., Du P., Chen L., Zhu J., Karim A., Gong X. // *Org. Electron.* 2015. V. 21. P. 19–26.
- [14] Liu D., Gangishetty M.K., Kelly T.L. // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. N 46. P. 19873–19881.
- [15] Sievers D.W., Shrotriya V., Yang Y. // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. N 11. P. 114509.
- [16] Milani P., Manfredini M., Guizzetti G., Marabelli F., Patrini M. // *Solid State Commun.* 1994. V. 90. N 10. P. 639–642.
- [17] McPeak K.M., Jayanti S.V., Kress S.J.P., Meyer S., Iotti S., Rossinelli A., Norris D.J. // *ACS Photon.* 2015. V. 2. N 3. P. 326–333.