

УДК 544.174.2:535.372

СОЗДАНИЕ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ НА ОСНОВЕ СМЕСИ СОПОЛИМЕРА СИЛАНА С ПРОИЗВОДНЫМ ФУЛЛЕРЕНА C₇₀

С.В. Костромин¹, С.В. Бронников¹, А.Р. Тамеев²

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

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

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 вольт-амперометрии, построена диаграмма энергетических уровней компонентов ячейки. Анализ диаграммы и фотоэлектрических характеристик фотовольтаической ячейки позволил найти пути увеличения ее эффективности.

Ключевые слова: *фотовольтаическая ячейка, нанокompозит, полисилан, объемный гетеропереход.*

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 тонкую пленку, содержащую полимер (донор электронов) и наночастицы, в частности фуллерены или их производные (акцептор электронов). Поверхность раздела между ансамблями наночастиц и полимерной фазой называется гетеропереходом. При поглощении фотонов фотоактивным слоем образуются экситоны – слабосвязанные пары электрон–дырка. Экситон обладает малой средней длиной пробега (около 10 нм). Если за время жизни экситон достигает гетероперехода, он может диссоциировать с образованием электрона и дырки, т.е., разделенных носителей заряда. Достоинствами ГПСБ являются простота получения, низкая стоимость,

малый вес и гибкость. Тем не менее ГПСБ обладают сравнительно низким КПД и подвержены деградации с течением времени под воздействием внешних факторов.

Наиболее подробно исследованы органические ГПСБ, в которых парой донор-акцептор является поли-3-гексилтиофен (РЗНТ) и [6,6]-фенил- C_{60} -метиловый эфир масляной кислоты (PC₆₀BM), соответственно [2]. Эффективность преобразования солнечной энергии в такой системе не превышает 5% [3]. В многослойных органических ГПСБ КПД устройств достигает 9.6% [4], а в органо-неорганических 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.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе для создания ячейки ГПСБ использовали в качестве донора сополимер метилсилана с дифенилсиланом (PSHDF) [6], а в качестве акцептора – производное фуллерена C_{70} : [6,6]-фенил- C_{70} -метиловый эфир масляной кислоты (PC₇₀BM), SES Research Co. Ltd. Химическое строение компонентов активного слоя показано на рис. 1.

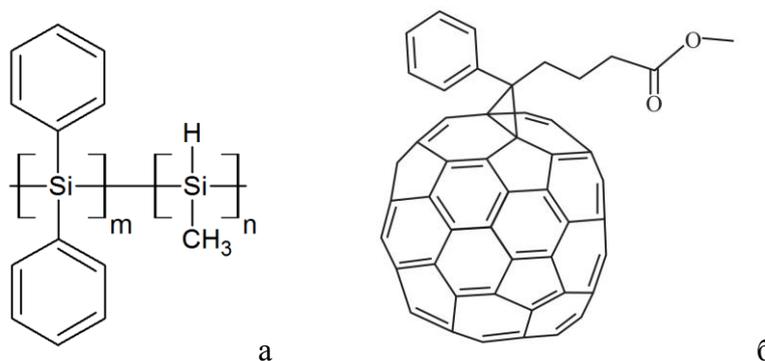
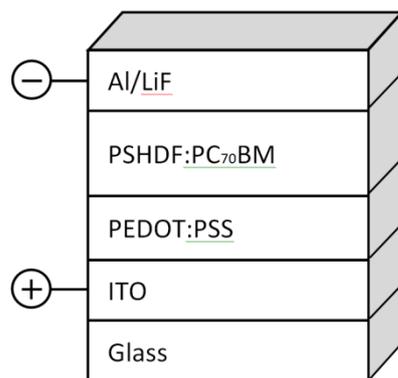


Рис. 1. Химическое строение компонентов рабочего слоя: PSHDF ($m = 7$, $n = 1$) (а) и PC₇₀BM (б)

Известно, что полисиланы обладают дырочной проводимостью (полупроводники p-типа) и могут быть использованы в качестве основы фоточувствительного слоя для солнечных панелей [7]. Однако полисиланы, в частности полидифенилсилан и полидиметилсилан, не растворимы в органических растворителях. Получить растворимый полисилан можно, например, при использовании в качестве исходных мономеров нескольких дихлорпроизводных силана с разными заместителями. Использованный в данной работе сополимер

дифенилдихлорсилана и метилдихлорсилана – PSHDF – хорошо растворим в органических растворителях.

На рис. 2 приведено схематическое изображение фотовольтаической ячейки, состоящей 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:PC₇₀BM – смесь PSHDF и PC₇₀BM; LiF/Al – фотокатод ячейки.

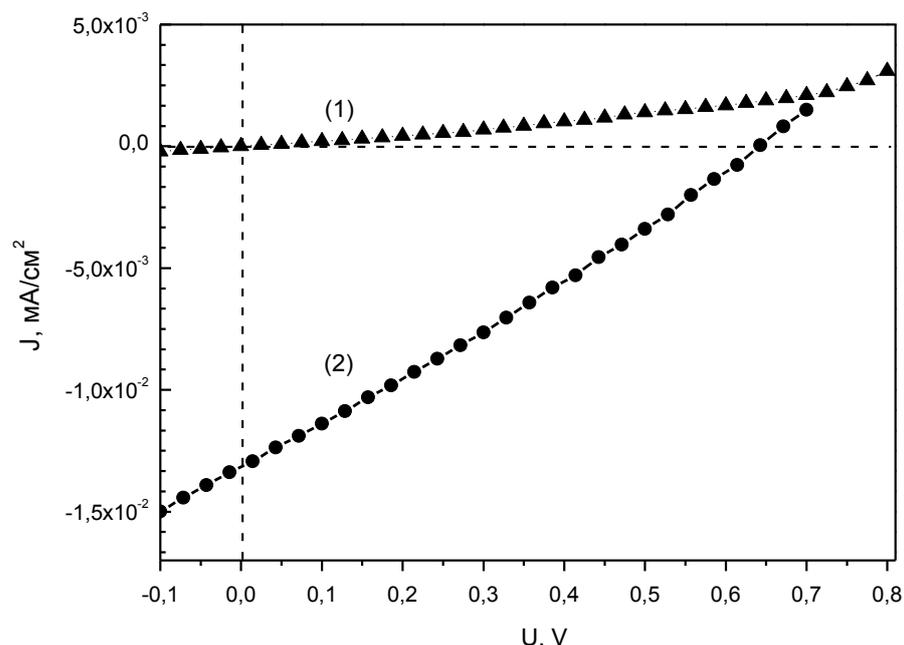


Р и с . 2. Схематическое изображение фотовольтаической ячейки

Смесь PSHDF и PC₇₀BM растворяли в хлороформе и путем центрифугирования получали на стеклянной подложке тонкие пленки толщиной от 300 до 500 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерение вольтамперной 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 $P_{in}=100$ мВт/см² (стандарт AM 1.5G). На рис. 3 показана ВАХ ячейки, состоящей из смеси PSHDF с PC₇₀BM в массовом соотношении 1:1.



Р и с . 3. Зависимость плотности темного (1) и светового (2) токов от напряжения для ячейки ГПСБ на основе смеси PSHDF:PC₇₀BM (1:1)

Из зависимости $J - V$ определили следующие характеристики ячейки: ток короткого замыкания $J_{sc} = 1.32 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$, напряжение разомкнутой цепи $V_{oc} = 0.643 \text{ В}$ и коэффициент заполнения $FF = 0.272$. В разных образцах значения тока короткого замыкания J_{sc} лежали в пределах от 0.01 до 0.02 mA/cm^2 , а напряжения разомкнутой цепи V_{oc} – между 0.60 и 0.76 В в зависимости от толщины рабочего слоя.

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

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

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 РЗНТ и РС₆₀BM. Полагаем, что это является следствием увеличения поглощения света ГПСБ в видимой области (400–640 нм) (рис. 4) 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 [8], время переноса элект-

трона с полифениленвинилена на фуллерен не превышает 50 фс при фотовозбуждении донорно-акцепторной системы.

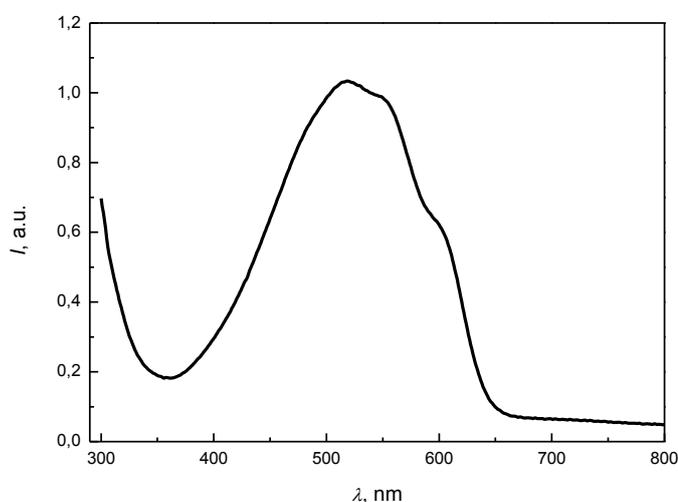


Рис. 4. УФ-видимый спектр смеси PSHDF:PC₇₀BM (1:1)

Ранее для изучения взаимодействия между донором и допантом в качестве модельной системы ГПСБ мы исследовали смесь PSHDF с фуллереном C₆₀. 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 C₆₀, PC₇₀BM обладает хорошей растворимостью в различных растворителях и более широкой областью поглощения в видимой части спектра (400–640 нм), что положительно сказывается на эффективности преобразования солнечной энергии в фотовольтаических материалах.

На рис. 5 приведена диаграмма энергетических уровней: высших заполненных молекулярных орбиталей (HOMO) и низших незаполненных молекулярных орбиталей (LUMO) для компонентов ГПСБ. Значения энергий HOMO и LUMO уровней для PSHDF и PC₇₀BM были определены методом циклической вольтамперометрии, а для остальных компонентов ячейки взяты из литературы [2; 3]. На рис. 5 разность энергий LUMO_D – HOMO_D и LUMO_A – HOMO_A обозначена стрелками.

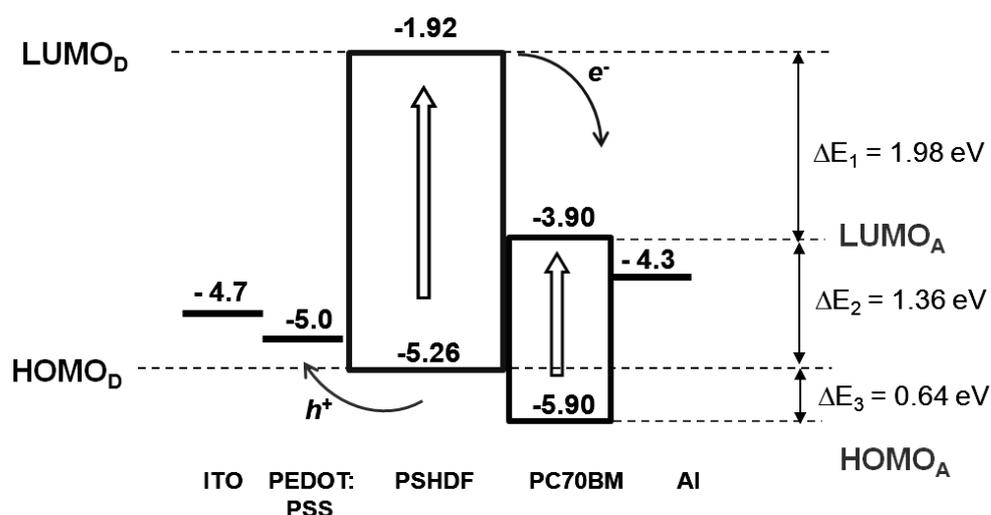


Рис. 5. Диаграмма энергетических уровней компонентов ГПСБ

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 рис. 4, ΔE_3 невелика (0.64 эВ), что обуславливает диссоциацию экситонов на акцепторе и движение дырок к катоду, а ΔE_2 , напротив, велика (1.36 эВ), что положительно сказывается на величине напряжения открытой цепи V_{oc} и соответственно КПД ячейки. В то же время ΔE_1 достаточно велика (~2 эВ), что вызывает большие потери энергии при диссоциации экситонов (для сравнения: энергия связи дырки и электрона в экситоне порядка 0.3–0.5 эВ [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. 5). Подобная роль широкой энергетической зоны полимера обсуждалась в работе [9].

Таким образом, создана фотовольтаическая ячейка ГПСБ на основе силанового сополимера PSHDF (донор) и производного фуллерена PC₇₀BM (акцептор). Полученная ячейка демонстрирует достаточно вы-

сокое 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.* 2015. V. 23. P. 1–9.
6. Sacarescu L., Kostromin S., Bronnikov S. // *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 149–150. P. 430–436.
7. Shen Y., Jiancheng Z., Feng G., Pingping H., Yiben X. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2004. V. 37. P. 2579–2582.
8. Brabec C.J., Zerza G., Cerullo G. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 340. P. 232–236.
9. Mizuno T., Akasaka Y., Tachibana H. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2012. V. 51. 10NE31.

PRODUCTION OF FOTOVOLTAIC CELL BASED ON MIXTURE OF SILANE COPOLYMER AND FULLERENE C₇₀ DERIVATIVE

S.V. Kostromin¹, S.V. Bronnikov¹, A. R. Tameev²

¹Institute of Macromolecular Compounds RAS, Saint-Petersburg

²A.M. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow

Bulk heterojunction photovoltaic cells with active layer based on mixture of silane copolymer and fullerene C₇₀ derivative are produced. The functional characteristics of the cells are measured. Using the results of voltamperometry measurements the energy levels diagram is plotted. Analysis of the diagram and functional characteristics of the photovoltaic cell allowed finding the ways for increasing its efficiency.

Keywords: *photovoltaic cells, nanocomposite, polysilane, bulk heterojunction.*

Об авторах:

КОСТРОМИН Сергей Васильевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт высокомолекулярных соединений, e-mail: k-serg-v@mail.ru

БРОННИКОВ Сергей Васильевич – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией, Институт высокомолекулярных соединений РАН, e-mail: bronnik@hq.macro.ru

ТАМЕЕВ Алексей Раисович – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А.М. Фрумкина РАН, e-mail: tameev@elchem.ac.ru