

06:07

Фотопреобразователи солнечной энергии на основе тонких пленок органических материалов

© Р.Б. Салихов, Ю.Н. Биглова, Ю.М. Юмагузин, Т.Р. Салихов,
М.С. Мифтахов, А.Г. Мустафин

Башкирский государственный университет, Уфа
Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа
E-mail: salikhovrb@ya.ru

Поступило в Редакцию 18 февраля 2013 г.

Впервые получены экспериментальные образцы солнечных элементов на основе бинарных донорно-акцепторных систем в виде комбинации производных полианилина с фуллеренсодержащими полимерами. Измерены вольт-амперные характеристики солнечных элементов и на их основе рассчитаны численные значения таких параметров, как напряжение холостого хода, ток короткого замыкания, коэффициент заполнения и КПД.

Преобразование солнечной энергии в электрическую — одна из глобальных проблем современности. Для этих целей используются солнечные батареи, в частности, органические фотопреобразователи солнечной энергии (ФСЭ). В сравнении с устройствами, основанными на кремниевой технологии, органические солнечные батареи отличаются большей гибкостью, легкостью и намного дешевле. Кроме того, они экологичны, их производство не связано с вредным воздействием на окружающую среду. Однако органические фотоэлементы не могут конкурировать с традиционными батареями по эффективности: рекордный уровень КПД органических ФСЭ, достигнутый к сегодняшнему дню, составляет 9.2% [1], что значительно меньше КПД обычных кремниевых солнечных батарей.

Развитие органических солнечных элементов связано с прогрессом в области химии полимеров и нанотехнологий. Создание технологии полимерных солнечных элементов в настоящее время стало одним из приоритетных мировых направлений развития современной органической электроники. С момента открытия проводящего полиацетилена [2] π -сопряженные полимеры рассматриваются как реальная альтернатива

для неорганических полупроводников, в том числе в области солнечных элементов.

Существуют следующие основные виды органических солнечных элементов: однослойные [3], двухслойные [4] и на основе объемного гетероперехода [5]. Важным шагом на пути повышения эффективности органических ФСЭ стала разработка tandemных солнечных батарей, которые содержат одновременно несколько полимерных слоев, генерирующих электрический ток [6]. Активно исследуются композитные солнечные элементы, в частности кремниевополимерные фотоэлектрические модули с использованием полианилиновых пленок [7–8]. Следует отметить, что органическим солнечным элементам присуща недолговечность, связанная с вредным влиянием окружающей атмосферы. Для защиты фотоактивных слоев применяется специальное капсулирование этих слоев стойким прозрачным покрытием. В настоящее время продолжается поиск новых, более эффективных органических материалов для ФСЭ [9].

Органические фотоэлектрические элементы, исследованные в работе, содержат два различных полимерных слоя между проводящими электродами. Слой с более высоким сродством к электрону — акцептор электронов, а другой является донором. Эту структуру также называют плоским донорно-акцепторным гетеропереходом. Когда обозначенные материалы поглощают фотон, создается возбужденное состояние, которое рассматривается как пара электрон–дырка (экситон). Экситоны распадаются на свободные электрон и дырку и аккумулируются на противоположных электродах благодаря действию эффективного поля, возникающего в области гетероперехода.

Основная идея данной работы — синтез новых π -конъюгированных „электроноакцепторных“ фуллеренсодержащих метакрилатов (FCM) и создание на их основе органических солнечных элементов. В качестве электронодонорных полимеров использованы модифицированные полианилины (PANI) и их допанты; электроноакцепторных — впервые синтезированный мономер — монозамещенное производное фуллерена 1,2-дигидро- C_{60} [10]. Получены экспериментальные пленочные структуры на основе производных PANI и фуллеренсодержащих мономеров. Кроме того, исследованы солнечные элементы на основе PANI и немодифицированного фуллерена C_{60} . На рис. 1 приведена энергетическая диаграмма PANI и FCM (1, 2-дигидро- C_{60}), показан процесс поглощения фотона и разделения зарядов в такой бинарной системе.

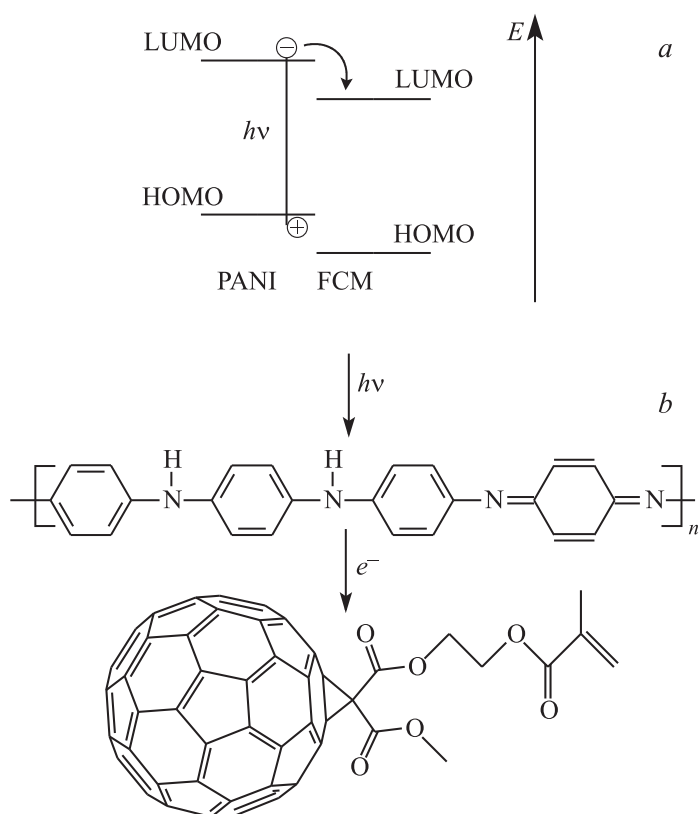


Рис. 1. Энергетическая диаграмма системы PANI/FCM (a) и процесс поглощения фотона и разделения зарядов в данной структуре (b).

На первом этапе была отработана методика получения тонких пленок полианилинов и фуллеренсодержащих полимеров методом вакуумного напыления из эффузионной ячейки Кнудсена. Длина цилиндрической ячейки 25 mm, внутренний диаметр 4 mm, рабочая температура варьировалась в интервале 600–650 К. Термический нагрев фуллеренсодержащих мономеров в процессе напыления приводил к их полимеризации. Часть тонких пленок была сформирована методом центрифугирования из раствора фуллеренсодержащего мономера. Все

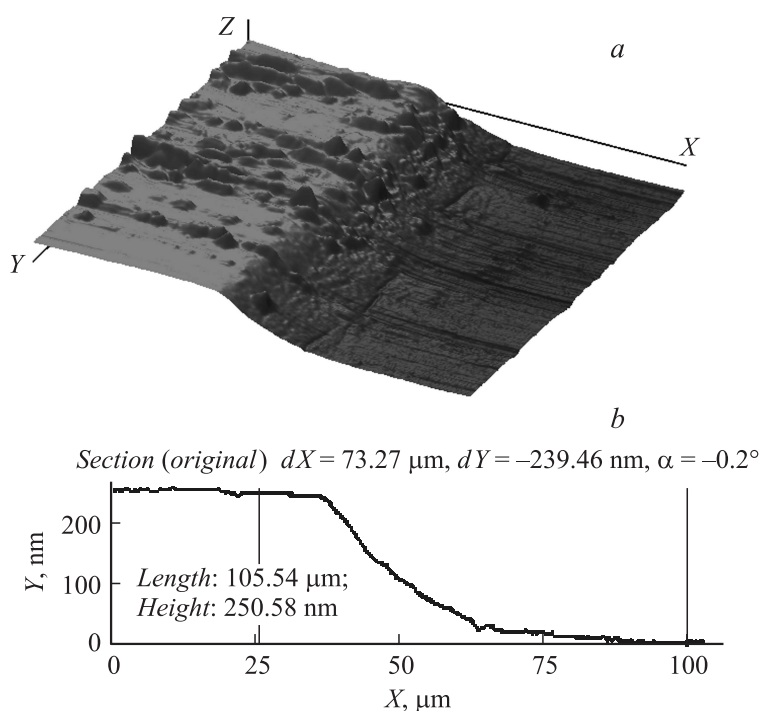


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности пленки PANI (a) и профиль ступеньки на краю пленки (b).

полученные пленки были однородными по толщине и имели удельную проводимость порядка 0.1–1.0 мС/см.

Для увеличения проводимости полианилиновых слоев подбирался температурный режим напыления из ячейки Кнудсена. Наиболее оптимальным оказался температурный диапазон 500–550 К. Кроме того, осуществлялось протонирование свежеприготовленных пленок в парах раствора соляной кислоты [11]. В результате достигалась удельная проводимость пленок PANI 1.0 мС/см.

Качество поверхности и толщина осаждаемых пленок контролировались на основе анализа АСМ-изображений, полученных с помощью „Наноскан 3D“. Толщина фотоактивных слоев варьировалась и принимала значения в диапазоне 100–200 нм (рис. 2). При этом имелось в

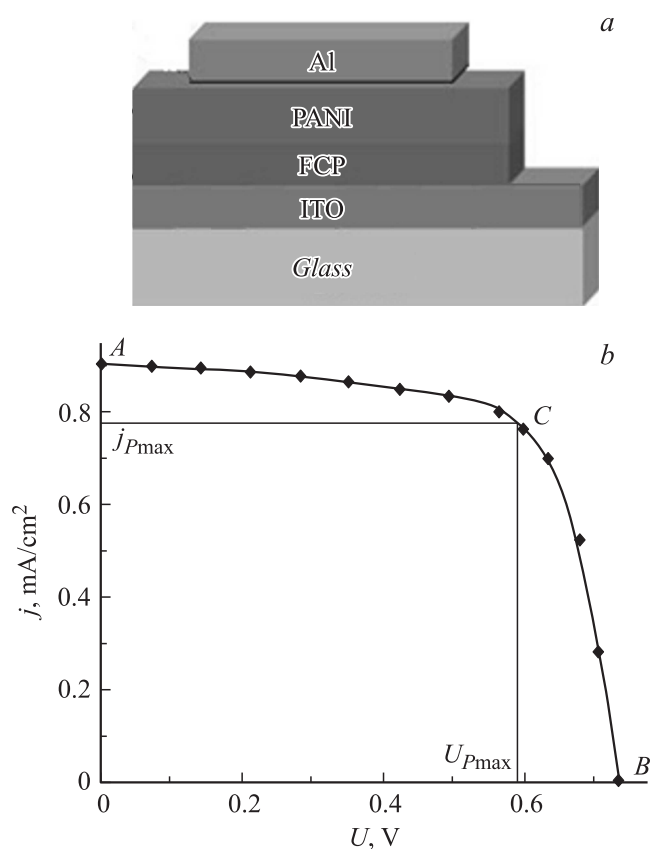


Рис. 3. Многослойная пленочная структура ФСЭ (а) и его нагрузочная вольт-амперная характеристика (b).

виду, что слишком большая толщина пленок приводит к рекомбинации экситонов и снижает эффективность разделения зарядов. Наоборот, в очень тонких пленках уменьшаются поглощение падающих фотонов и количество образованных экситонов.

Следующий этап — формирование на стеклянной подложке с электропроводящим и прозрачным слоем ИТО пробных образцов органических ФСЭ на основе донорно-акцепторных полимерных систем,

описанных выше. В качестве верхнего электрода использовались пленки алюминия, полученные термодиффузионным напылением в вакууме. На рис. 3, *a* показана структура фотопреобразователя, в котором в качестве фотоактивных слоев применялись тонкие пленки производных PANI и фуллеренсодержащего полимера (FCP) на основе монозамещенных производных 1,2-дигидро- C_{60} .

На последнем этапе измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) всех приготовленных образцов ФСЭ и на их основе рассчитаны численные значения таких параметров, как напряжение холостого хода, ток короткого замыкания, коэффициент заполнения и КПД. Измерение ВАХ фотопреобразователя обычно выполняется их экспозицией при неизменяющемся освещении и известной температуре. В качестве источника света может служить солнце или имитатор солнечного освещения. В данной работе измерения характеристик ФСЭ носили предварительный и оценочный характер. Как световой источник использовалось солнце, а освещенность контролировалась с помощью электронного люксметра ДТ105М. При оценках КПД исходили из стандартной интенсивности солнечного излучения $P_0 = 1000 \text{ W/m}^2$ (условия АМ 1.5 G).

На рис. 3, *b* показана типичная нагрузочная ВАХ ФСЭ. Точка *A* характеризует плотность тока короткого замыкания j_{sc} , точка *B* — напряжение холостого хода U_{oc} , *C* соответствует точке максимального отбора плотности мощности P_{max} (для нее произведение напряжения и плотности тока на нагрузочной кривой является наибольшим). Коэффициент заполнения FF рассчитывается следующим образом:

$$FF = P_{max}/(j_{sc}U_{oc}) = (j_{P_{max}}U_{P_{max}})/(j_{sc}U_{oc}).$$

По нагрузочной ВАХ можно определить КПД солнечного элемента η :

$$\eta = FF(j_{sc}U_{oc})/P_0.$$

Значения параметров исследованных в работе экспериментальных структур органических ФСЭ оказались следующими: $j_{sc} = 0.3\text{--}0.9 \text{ mA/cm}^2$, $U_{oc} = 0.6\text{--}0.8 \text{ V}$, $FF = 0.6\text{--}0.8$. Наиболее высокие значения КПД на полученных органических солнечных элементах оказались порядка 1%.

Таким образом, проведенная работа показала целесообразность привлечения новых органических материалов для создания солнечных

элементов. При формировании ФСЭ на основе бинарных донорно-акцепторных систем была использована комбинация PANI с фуллерен-содержащим полимером. Исследованные в работе солнечные элементы отличаются от предложенных ранее [7–8] гибкостью и большей дешевизной. Одно из несомненных преимуществ разрабатываемых ФСЭ — возможность их непосредственной работы на воздухе без защитного капсулирования. На основании полученных данных и последующих исследований будут оптимизированы технологические условия формирования пленок и уточнен состав используемых органических материалов, что обеспечит более высокие значения КПД (до 6–8%) и сделает возможным их коммерческое и практическое применение.

Список литературы

- [1] He Z., Zhong C., Su S., Xu M., Wu H. & Cao Y. // *Nature Photonics*. 2012. V. 6. P. 591–595.
- [2] Chiang C.K., Fincher C.R., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S.C., MacDiarmid A.G. // *Phys. Rev. Lett.* 1977. V. 39. P. 1098–1101.
- [3] McGehee D.G., Topinka M.A. // *Nature Matter*. 2006. V. 5. P. 675–676.
- [4] Hoppe H., Sariciftci N.S. // *J. Mater. Res.* 2004. V. 19. P. 1924–1945.
- [5] Dennler G., Scharber M.C., Brabec C.J. // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 1323–1338.
- [6] Dennler G., Scharber M., Ameri T., Denk P., Forberich K., Waldauf C., Brabec C.J. // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 579–583.
- [7] Чугунов Л.С., Терехов А.К., Радии С.А. // Патент РФ на изобретение № 2381595. Заяв. 19.12.2008 г.
- [8] Wang W., Schiff E.A. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 133 504.
- [9] Ratier B., Nunzi J.M., Aldissi M., Kraft T.M., Buncel E. // *Polymer International*. 2012. V. 61. P. 342–354.
- [10] Torosyan S.A., Biglova Y.N., Mikheev V.V., Khalitova Z.T., Gimalova F.A., Miftakhov M.S. // *Mend. Comm.* 2012. V. 22. P. 199–200.
- [11] Ivanov V.F., Nekrasov A.A., Gribkova O.L., Vannikov A.A. // *Electrochimica Acta*. 1996. V. 41. P. 1811–1814.