

Влияние наночастиц SiO₂ на эффективность органических солнечных элементов на основе звездообразных донорно-акцепторных олигомеров

Ю. В. Владимирова,^{1,2,а} А. Л. Маннанов,¹ В. Н. Задков,^{1,3,4} Ф. Сонг⁵

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

² Международный лазерный центр. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 62.

³ Институт спектроскопии РАН. Россия, 108840, Москва, Троицк.

⁴ Высшая школа экономики, факультет физики. Россия, Москва, Старая Басманная 21/4.

⁵ Колледж физических наук, Университет Нанкай. Тянджзин, 300071, Китай.

Статья поступила 25.09.2018, принята к публикации 11.10.2018.

Исследовано влияние сферических наночастиц SiO₂ размерами 20, 50, 80 нм, внедренных в буферный слой PEDOT:PSS, на эффективность работы органических солнечных элементов (ОСЭ) на основе звездообразных олигомеров. Выполнено измерение и анализ вольтамперных характеристик полученных образцов, спектров поглощения образцов и исследование морфологии поверхности буферного слоя с внедренными наночастицами. Показано, что увеличение КПД ОСЭ происходит в случае внедрения наночастиц диаметром 20 и 50 нм и слабо зависит от концентрации наночастиц в слое.

Ключевые слова: органический солнечные батареи, звездообразные донорно-акцепторные олигомеры, наночастицы SiO₂.

УДК: 538.9. PACS: 84.60.Jt, 88.40.H-, 61.46.+w, 78.67.Bf, 82.35.Nr.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря многообещающим свойствам, таким как легкий вес, простота изготовления, технологичность, экологичность, высокая механическая гибкость и низкая стоимость, органические солнечные элементы (ОСЭ) на основе органических полупроводников являются альтернативой в первую очередь неорганическим солнечным элементам и активно изучаются в последнее время. Для расширения областей применения солнечных батарей и создания конкурентоспособных устройств разрабатываются новые фотовольтаические материалы и технологии их получения. В последнее десятилетие активно исследуются различные системы донор/акцептор, например, одна из популярных — РЗНТ:РСВМ. ОСЭ на основе этого полимера демонстрируют эффективность преобразования энергии (PCE) около 6 % [1]. В работах [2, 3] PCE был дополнительно улучшен до 9 % за счет использования полимеров с узкой запрещенной зоной (low band gap polymer) в качестве доноров электронов. В настоящей работе в качестве донорных компонентов активного слоя используются перспективные материалы: звездообразные донорно-акцепторные олигомеры [4], в частности N(Ph-2T-DCN-Et)₃. Такие молекулы, благодаря планарной химической структуре и достаточно объемным составным фрагментам, способны кристаллизоваться или образовывать колончатую мезофазу в активном слое фотозлемента, что повышает упорядоченность гетероперехода. Также эти молекулы содержат как донорные, так и акцепторные части в своей молекулярной структуре. Это позволяет снизить ширину запрещенной зоны и приводит к смещению спектра поглощения полупроводника в длинноволновую область и большему перекрытию со спектром солнечного излучения. Звездообразные донорно-акцепторные олигомеры являются перспективной заменой сопряженным полимерам благодаря строго определенной молекулярной структуре, а значит более простому синтезу, очистке и отсутствию

разброса свойств для различных партий синтеза. В результате КПД ОСЭ на основе таких соединений может быть повышен. Для ОСЭ на основе звездообразных донорно-акцепторных олигомеров в качестве доноров уже достигнуты КПД более 5 % [5]. Однако полученный КПД по-прежнему остается низким по сравнению с кремниевыми солнечными батареями, и это связано с трудностями в достижении компромисса между поглощением света и эффективностью разделения экситонов и сбора зарядов.

Для решения проблемы дальнейшего повышения КПД ОСЭ предлагаются различные стратегии, приводящие к увеличению КПД, например внедрение в слой ОСЭ металлических наночастиц (НЧ), таких как Ag [6], Au [7], или полупроводниковых НЧ, таких как CdSe [8], CdTe [9], PbS [10], PbSe [11], Cu₂S [12, 13], ZnO [14], SiO₂ [15]. Причиной увеличения КПД при внедрении металлических наночастиц в активный и буферный слой является усиление поглощения света за счет плазмонного резонанса. В случае внедрения диэлектрических наночастиц увеличение КПД связано с тем, что для диэлектрических частиц диаграмма направленности излучения сильно зависит от длины волны, и излучение может эффективно перерассеиваться и задерживаться в фотоактивном слое, что ведет к увеличению числа сгенерированных носителей заряда. В настоящей работе исследовано влияние сферических наночастиц SiO₂ размерами 20, 50, 80 нм, внедренных в буферный слой PEDOT:PSS, на эффективность работы ОСЭ. Нанесение пленок выполнено методом спинкоатинга. Выполнено измерение и анализ вольтамперных характеристик полученных образцов, получены их спектры поглощения и исследована морфология поверхности буферного слоя с внедренными наночастицами.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Компоненты активного слоя

Во всех экспериментах в качестве акцепторного материала использовалось производное фуллерена C70: метиловый эфир [6,6]-фенил-C71-бутановой кислоты,

^а E-mail: yu.vladimirova@physics.msu.ru

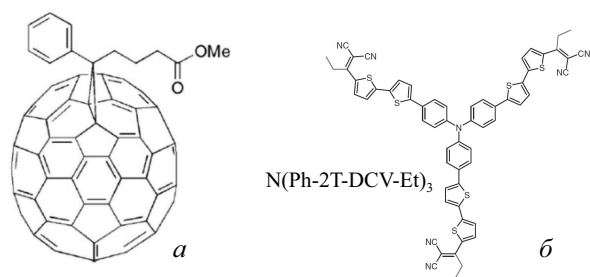


Рис. 1. *a* — Структурная формула PC71BM; *б* — структурная формула N(Ph-2T-DCV-Et)₃

кратко называемое PC71BM (PCBM). Структурная формула PC71BM представлена на рис. 1, *a*. В качестве донорного материала использовался звездообразный донорно-акцепторный олигомер N(Ph-2T-DCV-Et)₃. Данный олигомер был синтезирован в ИСПИМ РАН в группе д.х.н. С.А. Пономаренко. Структурная формула представлена на рис. 1, *б*.

Материалы электродов

Прозрачный электрод (анод) представляет собой смесь оксидов индия и олова (indium-tin-oxide, ITO). Использовались готовые стеклянные подложки размером 23 × 23 × 1.1 мм с нанесенным паттернированным ITO от производителя XinYan (рис. 2, *a*). В качестве дырочно-транспортного прозрачного слоя, находящегося в непосредственном контакте с активным слоем, использовался полимерный комплекс поли-3,4-этилендиокситиофена и полистиролсульфоната (poly-3,4-ethylenedioxythiophene: polystyrenesulfonate, PEDOT:PSS 1:6) в виде водной суспензии с концентрацией 15 г/л от производителя Heraeus. Для создания верхнего металлического катода использовался кальций (Ca). Сверху слой Ca покрывался слоем алюминия (рис. 2, *б*).

Изготовление образцов органических солнечных фотоэлементов

Процесс изготовления образцов включает в себя следующие этапы: приготовление растворов компонент активного слоя, очистка подложек, нанесение органических слоев, напыление металлических электродов. На рис. 2, *б* представлена фотография типичного лабораторного образца.

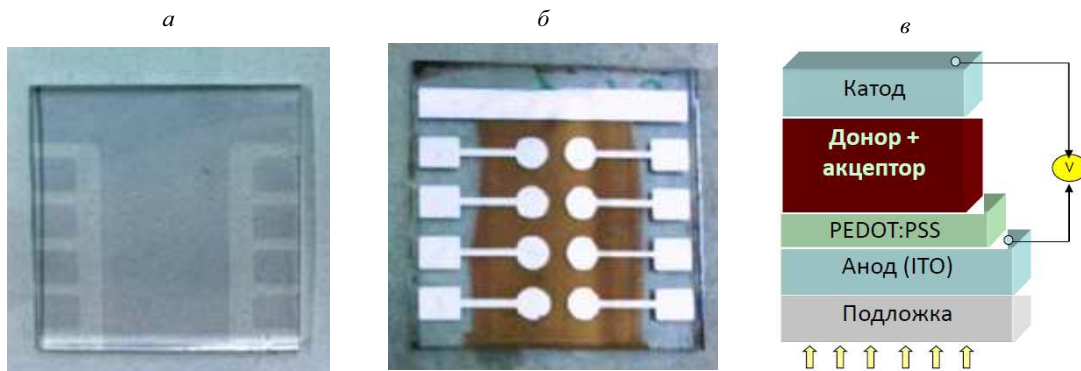


Рис. 2. *a* — Прозрачная подложка с паттернированным ITO; *б* — прототип органического солнечного фотоэлемента; *в* — типовая схема органического фотоэлемента

Приготовление растворов компонент активного слоя

Сначала в чистую стеклянную емкость поочередно помещались навески сухих компонент активного слоя в определенном массовом соотношении донора и акцептора (обычно 1:2). После этого в банку помещался якорь магнитной мешалки, затем производилось добавление растворителя к сухим навескам компонент активного слоя в количестве, обеспечивающем нужную общую концентрацию компонент (обычно 24 г/л). В качестве растворителя использовался орто-дихлорбензол (о-ДХБ) от производителя ACROSORGANICS (сверхчистый). Раствор размешивался на магнитной мешалке с подогревом (75°C) в течение 18–24 часов.

Приготовление органических слоев с наночастицами SiO₂

Для изготовления органического слоя с внедренными наночастицами использовались водные суспензии наночастиц SiO₂ сферической формы диаметрами 20, 50 и 80 нм, концентрации растворов 5, 10, 10 г/л, соответственно. Суспензии изготовлены фирмой Nanocomposix. Данные суспензии были смешаны с водной суспензией PEDOT:PSS (концентрация 15 г/л) в различных пропорциях по объему: 1:1, 1:2 и 1:3. Далее будем обозначать смесь PEDOT:PSS с наночастицами SiO₂ размером 20 нм смешанный в соотношении 1:1 по объему как SiO₂-20:PEDOT 1:1. Оценка размеров и концентрации внедренных наночастиц проводилась методами атомно-силовой микроскопии. На рис. 3 приведены ACM изображения слоев SiO₂-80:PEDOT 1:1, SiO₂-50:PEDOT 1:2, SiO₂-80:PEDOT 1:2.

Нанесение органических слоев

Органические слои — PEDOT:PSS:SiO₂, и активный слой — наносились методом центрифугирования (spin-coating) на очищенную подложку с помощью специальной установки (spincoater). Количество PEDOT:PSS и PEDOT:PSS:SiO₂ на подложку ~0.3 мл, время ускорения 4 с, скорость вращения подбиралась для каждого конкретного раствора таким образом, чтобы толщина пленки составляла около 50 нм, время вращения на данной скорости 120 с. Была проведена предварительная серия экспериментов по подбору параметров спинкоатера для получения пленок требуемой толщины. Толщины пленок определялись по данным ACM. Подложки после нанесения PEDOT:PSS:SiO₂ подвергались

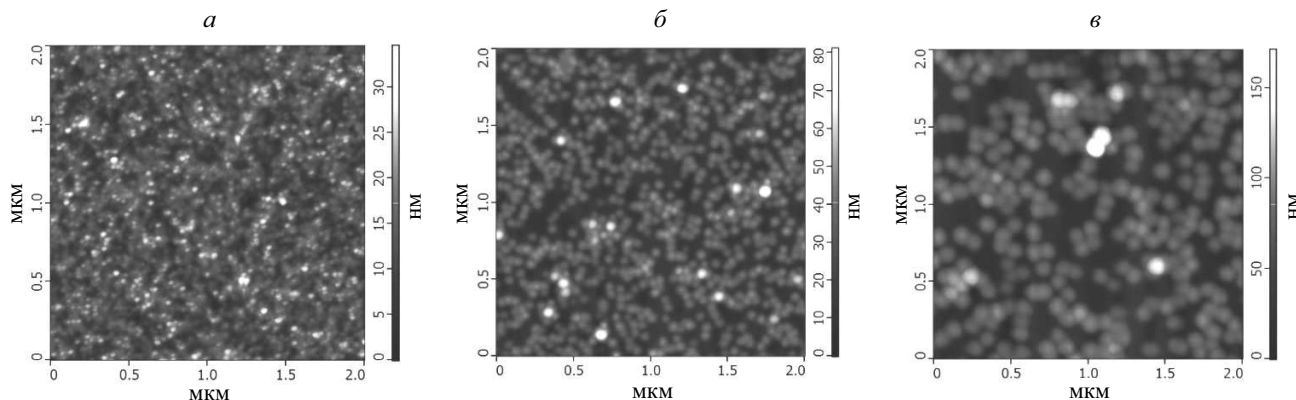


Рис. 3. АСМ изображения слоев SiO₂-80:PEDOT 1:1 (а), SiO₂-50:PEDOT 1:2 (б), SiO₂-80:PEDOT 1:2 (в)

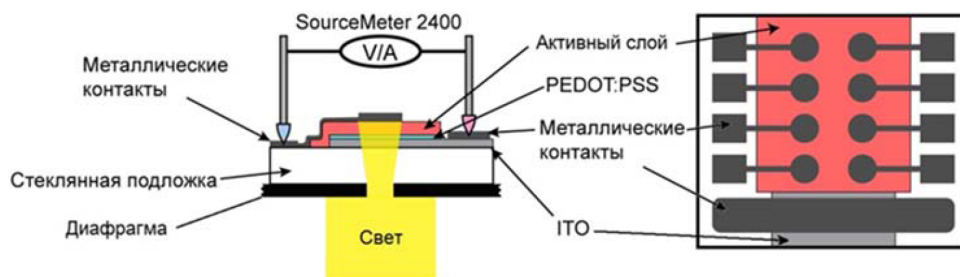


Рис. 4. Схема измерения ВАХ

отжигу на плитке при температуре 140°C в течение 15 мин (в соответствии с рекомендациями производителя) для удаления остатков воды. Далее на подложки со слоем PEDOT:PSS:SiO₂ также методом центрифугирования наносился активный слой из приготовленных заранее растворов. Количество раствора на один образец ~0.2 мл, время ускорения 5 с, скорость вращения 600 об/мин, время вращения 120 с. При этом толщина активного слоя обычно получалась в диапазоне 50–100 нм (по данным АСМ). Далее подложки перемещались в бокс, в который интегрирована вакуумная установка для напыления металлических электродов.

Напыление металлических электродов

Напыление металлических электродов проводилось в вакуумной камере при остаточном давлении менее 5×10^{-6} мбар (время откачки около 30 минут). Общая толщина слоя металлических электродов составляла 100 нм. Напыление на образцы проводилось через теньевые маски, которые позволяют сформировать 8 рабочих областей — пикселей (то есть 8 отдельных солнечных элементов) в форме кругов диаметром 2.2 мм с квадратными контактными площадками, а также контакт прозрачного электрода в форме прямоугольной полосы размером 20×2 мм (рис. 2, б).

Измерение фотоэлектрических характеристик

Все фотоэлектрические измерения проводились при комнатной температуре в герметичном перчаточном боксе, заполненном аргоном, в течение нескольких часов после изготовления образцов. Схема измерения вольтамперных характеристик представлена на рис. 4.

Для измерения ВАХ образец освещался со стороны стеклянной подложки через круглую диафрагму диаметром 2 мм (центры диафрагмы и пикселя совпадают). К контактной площадке пикселя и контакту прозрачного электрода прикладывались щупы прибора

Keithley SourceMeter 2400, который является источником и измерителем тока и напряжения. Данный прибор управлялся с помощью компьютера специальной программой, позволяющей снимать ВАХ в различных диапазонах напряжения с различным шагом в автоматизированном режиме. При измерении ВАХ для освещения образцов использовалось излучение симулятора Солнца (ксеноновой лампы) Newport, скорректированное специальным фильтром (спектр AM1.5G), мощность падающего на образец излучения составляла 3.14 мВт (что соответствует интенсивности 100 мВт/см²). Далее проводился расчет фактора заполнения и КПД.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ

В таблице приведены фотоэлектрические характеристики ОСЭ без наночастиц и с внедренными в буферный слой наночастицами SiO₂ в различной концентрации. На рис. 5 приведены ВАХ измеренных образцов и спектры поглощения образцов без НЧ и с наночастицами размером 20, 50, 80 нм. Полученные результаты показывают, что увеличение КПД наблюдается в случае внедрения в буферный слой наночастиц размерами 20 и 50 нм. КПД образцов с наночастицами размером 80 нм меньше, чем КПД опорного образца без наночастиц. Скорее всего это связано с тем, что при нанесении активного слоя на буферный слой с наночастицами, они частично выступают на поверхность, т.к. величина шероховатости частиц в буферном слое составляет около 100 нм (рис. 3, в), а толщина активного слоя около 70–80 нм. Это приводит к тому, что электроды напыляются на достаточно шероховатую поверхность активного слоя, что в свою очередь может ухудшать контакт активного слоя с катодом и приводить к увеличению последовательного сопротивления, снижению тока короткого замыкания и фактора заполнения. Следует также отметить, что для образцов

Таблица. Фотоэлектрические характеристики ОСЭ

Образец	I_{sc} , мкА/см ²	V_{oc} , В	FF, %	КПД макс, %
PEDOT:PSS:SiO ₂ -80 1:1	7993	0.937	41.2	3.02
PEDOT:PSS:SiO ₂ -80 2:1	8163	0.932	41.7	3.05
PEDOT:PSS:SiO ₂ -80 3:1	9021	0.862	42.5	3.14
PEDOT:PSS без НЧ	8286	0.949	40.7	3.24
PEDOT:PSS:SiO ₂ -50 2:1	8789	0.951	46.4	3.93
PEDOT:PSS:SiO ₂ -50 3:1	8893	0.944	47.7	4.04
PEDOT:PSS:SiO ₂ -20 1:1	8969	0.966	47.2	4.14
PEDOT:PSS:SiO ₂ -20 3:1	9074	0.965	48.4	4.15
PEDOT:PSS:SiO ₂ -50 1:1	8924	0.963	47.6	4.13

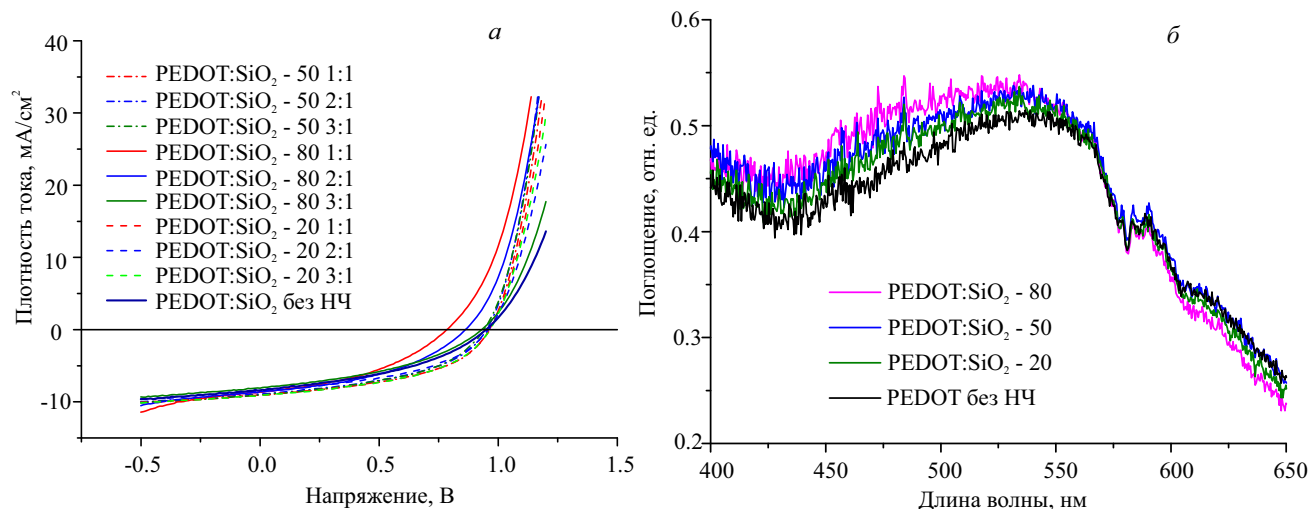


Рис. 5. а – ВАХ фотоэлементов с наночастицами SiO₂, внедренными в буферный слой и ВАХ опорного образца без наночастиц. б – Спектры поглощения образцов без НЧ и с наночастицами размером 20, 50, 80 нм.

с наночастицами диаметром 20 и 50 нм наблюдается увеличение фактора заполнения FF, что возможно связано с тем, что внедрение наночастиц таких размеров ведет к упорядочению колончатой структуры донорного материала и тем самым к повышению эффективности работы ОСЭ, однако данное предположение требует дальнейшего дополнительного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом спинкоатинга изготовлены прототипы ОСБ на основе звездообразного донорно-акцепторного олигомера N(Ph-2T-DCV-Et)₃, с внедренными в буферный слой PEDOT:PSS наночастицами SiO₂ сферической формы диаметрами 20, 50 и 80 нм. Для каждого размера НЧ изготовлены три прототипа с различной концентрацией наночастиц в буферном слое (соотношение суспензий PEDOT:PSS:SiO₂ равно 1:1, 2:1 и 3:1 по объему). Исследована морфология поверхности буферного слоя с внедренными наночастицами для подбора концентрации наночастиц. Выполнены измерения и анализ вольтамперных характеристики спектров поглощения полученных образцов, показано, что увеличение КПД ОСЭ происходит в случае внедрения наночастиц диаметром 20 и 50 нм и слабо зависит от концентрации наночастиц в слое.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-02-00816 и № 18-52-53040).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dennler G., Lungenschmied C., Neugebauer H. et al. // J. Mater. Res. 2005. **20**. P. 3224.
2. Wang G. J., Jiu T. G., Tang G. et al. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2014. **2**. P. 1331.
3. Cheng P., Li Y. F., Zhan X. W. // Energy Environ. Sci. 2014. **7**. P. 2005.
4. Min J., Luponosov Yu. N., Gerl A. et al. // Adv. Energy Mater. 2014. **4**. 1301234.
5. Min J., Luponosov Y. N., Zhang Z. et al. // Adv. Energy Mater. 2014. 1400816.
6. Paci B., Spyropoulos G. D., Generosi A. et al. // Adv. Funct. Mater. 2011. **21**. P. 3573.
7. Xie F. X., Choy W. C. H., Wang C. C. D. et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. **99**.
8. Liao H. C., Tsao C. S., Lin T. H. et al. // ACS Nano. 2012. **6**. P. 1657.
9. Khan M. T., Kaur A., Dhawan S. K., Chand S. // J. Appl. Phys. 2011. **110**.
10. Itskos G., Othonos A., Rauch T. et al. // Adv. Energy Mater. 2011. **1**. P. 802.
11. Yun D. Q., Feng W., Wu H. C., Yoshino K. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2009. **93**. P. 1208.
12. Lu Y. Z., Hou Y. B., Wang Y. et al. // Synth. Met. 2011. **161**. P. 906.
13. Gollu S. R., Sharma R., Srinivas G. et al. // Org. Electron. 2014. **15**. P. 2518.
14. Oh S. H., Heo S. J., Yang J. S., Kim H. J. // ACS Appl. Mater. Int. 2013. **5**. P. 11530.
15. Gollu S. R., Sharma R., Srinivas G. et al. // Organic Electronics. 2015. **24**. P. 43.

Improved Performance of Organic Star-Shaped Molecule Solar Cells with SiO₂ Nanoparticles Embedded in a Buffer Layer

Yu. V. Vladimirova^{1,2,α}, A. L. Mannanov¹, V. N. Zadkov^{1,2,3}, F. Song⁴

¹*Department of Physics and International Laser Center, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*

²*Faculty of Physics, Higher School of Economics, Old Basmannaya 21/4, Moscow, Russia.*

³*Institute of Spectroscopy Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow 108840, Russia.*

⁴*College of Physical Sciences, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China.*

E-mail: ^αyu.vladimirova@physics.msu.ru.

We have studied the effect of spherical SiO₂ nanoparticles with sizes of 20, 50, and 80 nm embedded in a PEDOT : PSS buffer layer on the performance of organic solar cells (OSCs) based on star-shaped oligomers. The current–voltage characteristics and absorption spectra of samples have been measured and analyzed; the morphology of the buffer layer surface with embedded nanoparticles has been studied. It has been shown that an increase in the OSC performance occurs in the case of embedded nanoparticles with a diameter of 20 and 50 nm and weakly depends on the concentration of the nanoparticles in the layer.

Keywords: organic solar cells, star-shaped donor–acceptor oligomers, SiO₂ nanoparticles.

PACS: 84.60.Jt, 88.40.H–, 61.46.+w, 78.67.Bf, 82.35.Np.

Received 25 September 2018.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2018. **73**, No. 6. Pp. 678–682.

Сведения об авторах

1. Владимирова Юлия Викторовна — канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель; тел.: (495) 939-51-73, e-mail: yu.vladimirova@physics.msu.ru.
2. Маннанов Артур Линарович — аспирант; e-mail: al.mannanov@physics.msu.ru.
3. Задков Виктор Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, директор ИСАН; e-mail: zadkov@isan.troitsk.ru.
4. Фенг Сонг — профессор.