

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Ненашева Дарина Алексеевна

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Исследование фотовольтаических ячеек на основе
органических полупроводников**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №19301

Научный руководитель:

старший научный сотрудник

Михаил Николаевич Уваров

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

Антон Вячеславович Судников

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума:

к.т.н. В.Т. Астрелин

Итоговая оценка

«_____» _____ 20__ г.

Новосибирск 2020

Аннотация

Были созданы органические фотовольтаические ячейки (ФВЯ) трёх видов, с различной составляющей активного слоя. В качестве донорного компонента композита использован полупроводящий донорный полимер PSE12. В качестве электрон–акцепторного компонента были использованы модифицированный фуллерен C₆₀ PC₆₀BM, нефуллереновый акцептор ITIC, а также их смесь. Используя свет светодиодного источника видимого излучения, который имел мощность излучения, соответствующую мощности солнечного света (1кВт/м²), были измерены показатели каждой ячейки: определены вольтамперные характеристики, величины токов короткого замыкания, напряжения холостого хода и фактора заполнения. Были также определены величины коэффициента фотоэлектрического преобразования: величины ФВЯ на основе ITIC оказались значительно меньше приведенных ранее в литературе результатов, показания других ячеек лежат в стандартном для органических ФВЯ диапазоне. Лучший результат продемонстрировали ячейки трехкомпонентного типа с КПД ~ 7%.

Научная новизна работы заключается в следующем: созданы органические ФВЯ планарного типа с композитами на основе малых органических молекул.

Ключевые слова: органические фотовольтаические ячейки, донор, акцептор, активный слой, вольтамперная характеристика, коэффициент полезного действия.

Оглавление

1. Введение	4
2. Теоретическая часть	5
3. Экспериментальная часть	8
3.1. Создание ячеек	8
3.2. Измерение фотовольтаических параметров	11
3.3. Оценка погрешностей	14
4. Заключение	15
5. Список литературы	17
6. Приложение	18

1. Введение

Данная работа опирается на одно из направлений нанофотоники – разработку элементов солнечной энергетики, а именно, на создание органических фотовольтаических ячеек (ФВЯ). Очевидная составляющая актуальности производства органических фотовольтаических ячеек – возобновляемость солнечной энергии. На данный момент, широко известны солнечные батареи на основе кремния. Но их производство является сложным и дорогостоящим процессом. А преимущество органического производства в его дешевизне и экологической безопасности, в сравнении с токсичным кремниевым производством. Кроме того, есть ряд других характеристик, таких как, например, гибкость и легкость (в сравнении с кремниевыми пластинами) которые делают развитие этой области фотонанотехнологий особенно востребованным. Но несмотря на эти достоинства, у органических солнечных батарей есть свои недостатки, главный из которых – сравнительно небольшой срок службы.

Данная работа посвящена исследованию органических солнечных фотоэлементов планарного типа с различными составляющими активного слоя.

Цель работы заключается в создании ФВЯ на воздухе, и определении их главных характеристик.

Основными задачами работы являются:

- 1) Подготовка подложки – основы для будущей ячейки. Изготовление ФВЯ, послойным нанесением составляющих фотоэлемента: композитов и полимеров – методом центрифугирования, а электрода, являющегося сплавом Филда – механически.
- 2) Измерение ВАХ всех ячеек, отбор лучшие, вычисление КПД и повторение измерения через две недели.

2. Теоретическая часть

В основе принципа работы ФВЯ лежит процесс разделения электрического заряда в веществе под действием падающего на него света. Для этого в качестве активных слоёв солнечных батарей применяют полупроводниковые материалы.

Существует два типа активных слоёв органических ФВЯ [1]. Первые осуществляют свою работу посредством планарного гетероперехода, архитектура которого представляет собой слоистую упаковку, в которой между металлическими электродами располагаются слои органических полупроводников с различным типом проводимости. Говорят, что органический полупроводник проявляет дырочную проводимость (является полупроводником р-типа), если инжекция дырок с электрода происходит легче, чем инжекция электрона. Для электронной проводимости характерна легкость инжекции электронов с электрода, в сравнении с инжекцией дырок (полупроводник n-типа). Когда солнечный свет попадает на фотовольтаический элемент, под его действием в доноре возбуждается квазичастица – экситон, после чего идет его миграция до границы «Донор-Акцептор», где происходит разделение зарядов, которые после снова мигрируют, но уже к электродам. Эта миграция возможна при подборе донора и акцептора так, чтобы высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) донора и низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) обладали большей энергией, чем ВЗМО и НСМО акцептора. Обычно разница между ВЗМО (как и разница между НСМО) донора и акцептора составляет 0,5-1 эВ. Тогда, преодолев это энергетическое расстояние, частица попадет на электрод. Как правило, раздельное нанесение донора и акцептора не очень эффективно, так как диффузия экситона ограничена длиной 10-20нм. В этом случае, если взять толщину донора или акцептора больше длины диффузии, то заряды просто не дойдут до границы. С другой стороны, при маленькой толщине, свет не поглотится. Поэтому чаще всего используют нанокomпозиты донора и акцептора, получившие название объемного гетероперехода. Однако, если правильно подобрать состав активного слоя, то тернарный гетеропереход

(модифицированный планарный переход, где добавлен второй слой акцептора) может обеспечить высокую эффективность [4].

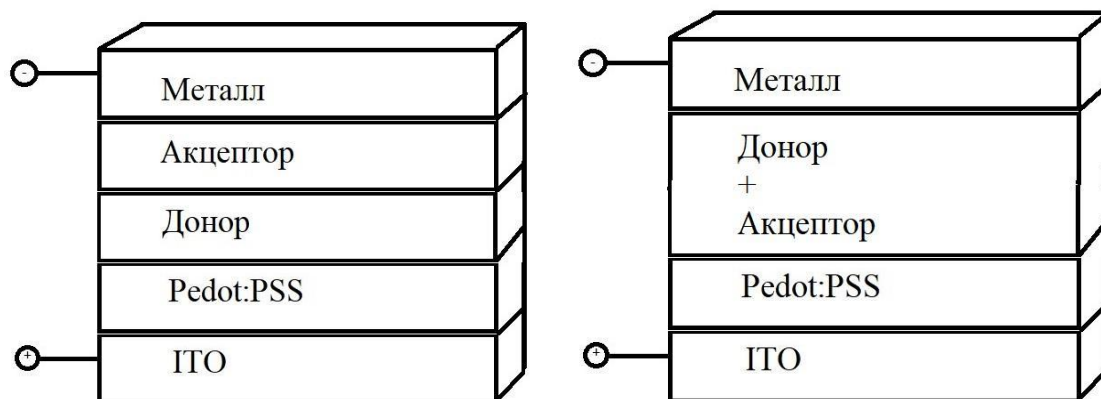


Рис.1 Фотоэлемент планарного типа (слева) и с объемным гетеропереходом (справа) [2].

Показания органических фотоэлементов регистрируются с помощью вольтамперной характеристики (ВАХ) – зависимости плотности тока I от напряжения V на электродах фотоэлемента. Для имитации солнечного света используется симулятор со спектром, близким к AM1.5 (Air Mass 1.5). Вид стандартной вольтамперной кривой изображен на рисунке 2.

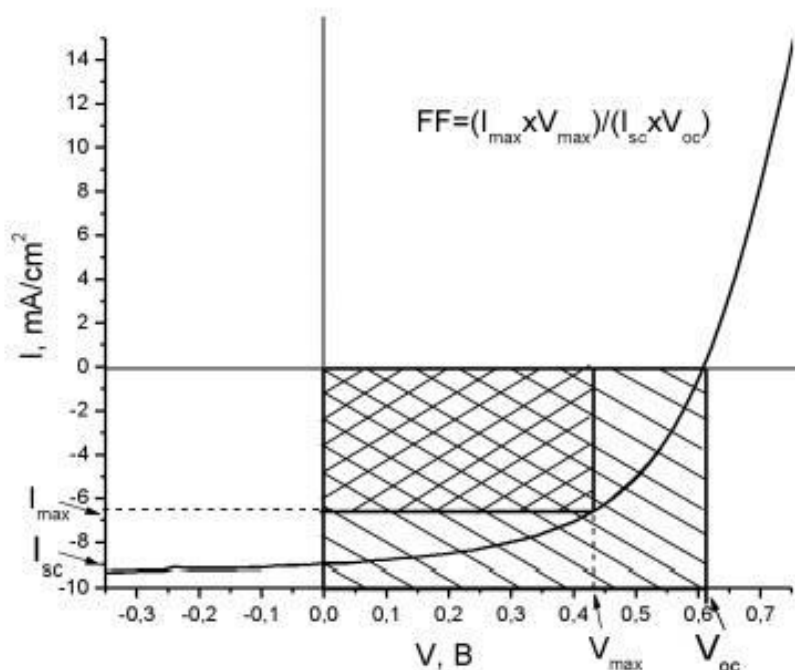


Рис 2. Классическая ВАХ фотовольтаической ячейки.

При измерении ВАХ в темноте кривая имеет классический вид для диода (рис 3):

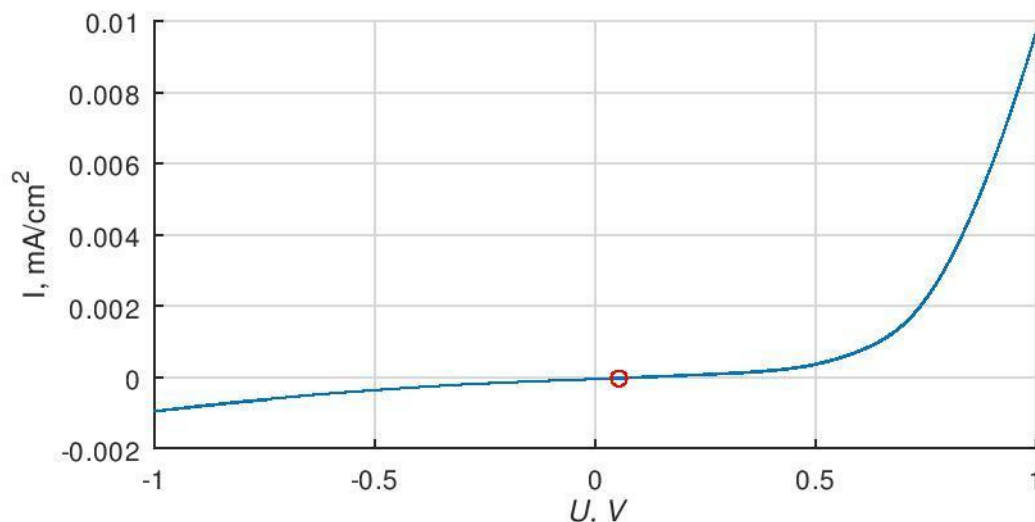


Рис 3. Классическая ВАХ диода.

проходит через начало координат, начиная с некоторого значения V наблюдается экспоненциальный рост кривой. Кривая, наблюдаемая при освещении, смещена по вертикальной оси на некоторое значение I_{sc} , называемое током короткого замыкания. Это смещение происходит из-за собственной ЭДС фотоэлемента, появляющейся при разделении зарядов на границе полупроводников, которая при замыкании электродов батарейки выдаёт значение фототока, направление которого противоположно внешнему току от ЭДС измерительного прибора. Таким образом, I_{sc} это плотность тока короткого замыкания или максимальное по модулю значение фототока. V_{oc} – напряжение холостого хода, иными словами, напряжение, которое нужно приложить, чтобы скомпенсировать ЭДС фотоэлемента. Максимальная энергия, которую может выдать фотоэлемент за единицу времени определяется произведением I_{max} и V_{max} . Еще одна важная характеристика ФВЯ определяется отношением площадей прямоугольников, изображенных на рисунке 2. вольтамперной кривой. Отношение между $I_{max} \cdot V_{max}$ и $I_{sc} \cdot V_{oc}$, называется фактором заполнения FF (Filling Factor):

$$FF = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}}$$

Коэффициент полезного действия фотоэлемента определяется отношением выделяемой мощности $P_{эф}$, равной произведению I_{max} и V_{max} , к падающей мощности $P_{ист}$, которую в нашем случае задет свет фонарика. Тогда КПД определяется как:

$$\eta = \frac{P_{фэ}}{P_{ист}} \cdot 100\%$$

Иначе ее можно записать, используя формула для FF :

$$\eta = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{ист}} \cdot 100\%$$

3. Экспериментальная часть

В ходе эксперимента было сделано шесть образцов фотовольтаических батареек – по две батарейки от каждого вида материала активного слоя. Одна батарейка состоит из шести ФВЯ, поскольку применялись подложки, в которых прозрачный электрод был нанесён таким образом, чтобы при нанесении остальных слоёв оказалось возможным изготовить шесть ячеек (рис. 4.)

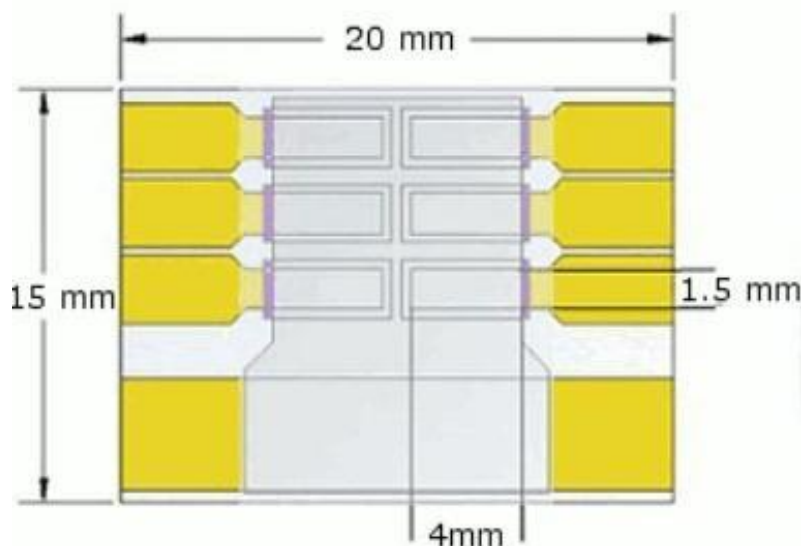


Рис 4. Подложка фотовольтаической батарейки.

В день изготовления ФВЯ были измерены основные характеристики ячеек. Повторное проведение измерения параметров было сделано спустя две недели. Во время перерыва ячейки находились в стеклянной закрытой емкости в темноте в воздушной атмосфере.

3.1. Создание ячеек

Первым этапом создания фотовольтаических ячеек была подготовка подложек для дальнейшего нанесения органических соединений. Сначала подложки механически очищались щеткой, смоченной в растворе ПАВ FAIRY. Затем, закрепленные в держателе стекол в емкости с ПАВ FAIRY, помещались в ультразвуковую ванну ПСБ-Галс на 15 минут при температуре 70 °С. После чего подвергались промывке в дистиллированной воде 7 раз. Затем подложки 3 раза помещались в ультразвуковую ванну при тех же параметрах, но с другими растворами (дистиллированная вода, ацетон после перегонки (при 50 °С), этанол после перегонки). После каждого промывания подложки обдувались воздухом. Последним этапом приготовления подложек была стерилизация под озоном в течении 10 минут.

В качестве донорного полимера в работе был использован PCE₁₂, ВЗМО которого -5,33 эВ, а НЗМО имеет величину -2,92 эВ. Последние исследования показали, что сертифицированная эффективность PCE₁₂ при соединениях с ITIC достигает 11%. Поэтому в роли акцептора для двух подложек был выбран ITIC (ВЗМО -5,48 эВ, НЗМО -3,83 эВ). Также PC₆₀BM (ВЗМО -6,1 эВ, НЗМО -3,7 эВ) применялся в роли акцептора для двух других подложек. Впервые была использована смесь PC₆₀BM и ITIC в качестве акцептора. Соотношения масс используемых веществ представлено в таблице 1. приложения. PEDOT: PSS, или поли (3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат, представляет собой прозрачный проводящий полимер, состоящий из смеси иономеров поли (3,4-этилендиокситиофена) и полистиролсульфоната. Он может использоваться в

качестве межфазного слоя для переноса дырок в органических фотоэлементах. Все полимеры были приобретены в компании Ossila Ltd, Великобритания. Структуры соединений приведены в приложении (рис. 11).

Перед нанесением на подложки, водная суспензия PEDOT: PSS находился в ультразвуковой ванне 10 минут при температуре 100 °С, для уменьшения размеров агрегатов в суспензии. Нанесение органических соединений начиналось с PEDOT: PSS, который после перегонки через фильтр диаметром 0,45 мкм наносился на подложку, вращающуюся в центрифуге (Spin Coater T100) с вакуумным держателем при 3000 оборотах в минуту в течении 120 секунд. Затем подложки подвергались обжигу в течении 10 минут при 140 °С. Таким же образом наносился активный слой, но при вращении центрифуги со скоростью 1000 оборотов в минуту в течении 60 секунд. Затем был нанесен раствор PFN в метаноле (PFN представляет собой обрабатываемый в растворе сопряженный полимерный электролит, используемый в качестве промежуточного слоя в органических фотоэлектрических элементах), при вращении подложек на центрифуге со скоростью 3500 оборотов в минуту. После чего подложки снова подвергались обжигу. Кроме того, после каждого этапа нанесения нового вещества, электроды подложек аккуратно очищались раствором хлороформа.

Последним этапом было нанесение сплава Филда. Сплав при температуре 140 °С наносился на активный сой предварительно разогретых подложек с помощью стеклянной пипетки.



Рис 5. Архитектура создаваемых ячеек.

3.2. Измерение фотовольтаических параметров

Для измерения вольтамперных характеристик использовалась экспериментальная установка, схематически изображённая на рис 5. К электродам из сплава Филда и контакту прозрачного электрода присоединялись щупы прибора потенциостата Р20–Х, являющегося источником и измерителем тока и напряжения. Сами образцы освещались светодиодом с мощностью 1кВт/м², соответствующей АМ1.5G. Спектр светодиода находится в области видимого диапазона (рис. 6).

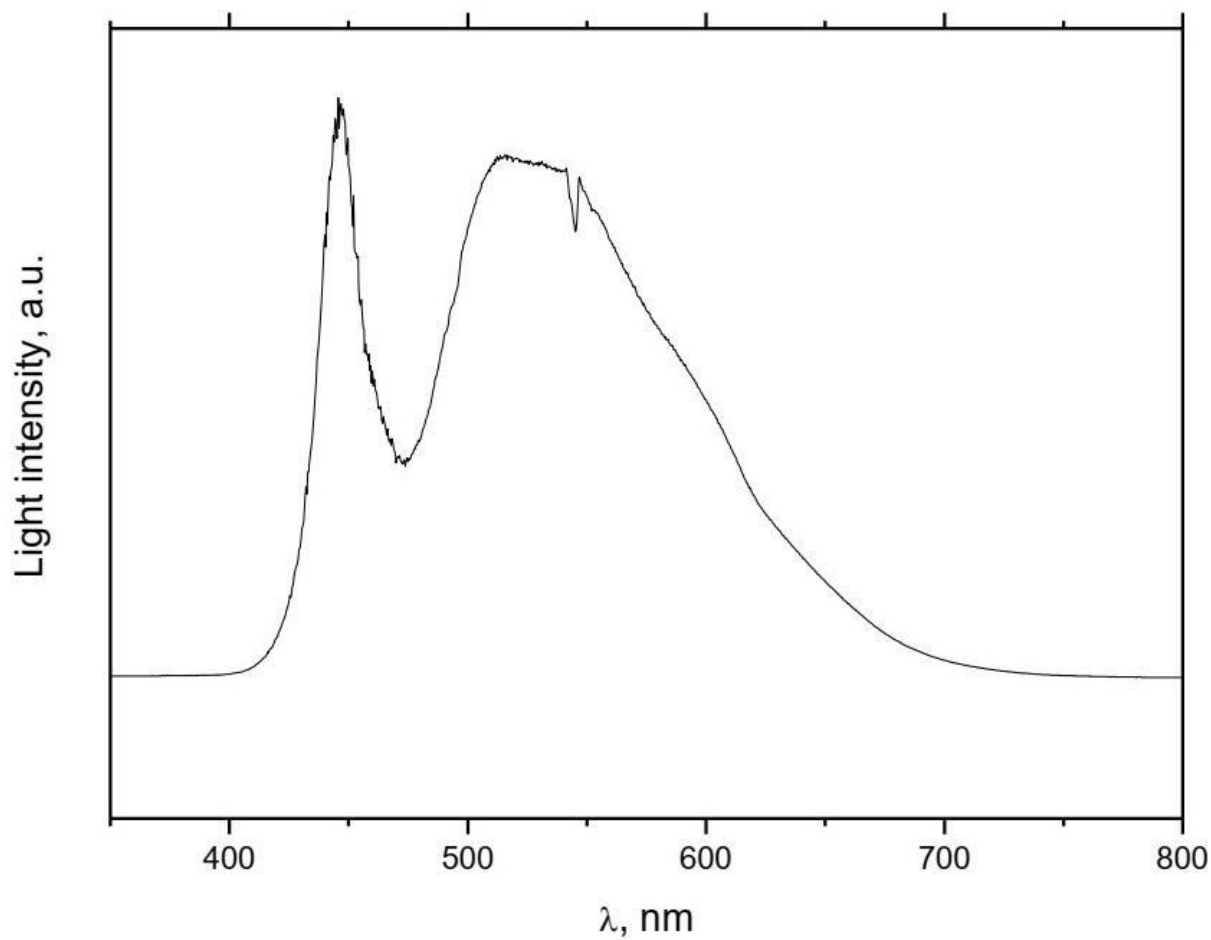


Рис 6. Спектр излучения света.

Управление потенциостатом происходило при помощи компьютерной программы, позволяющей снимать ВАХ в различных диапазонах.

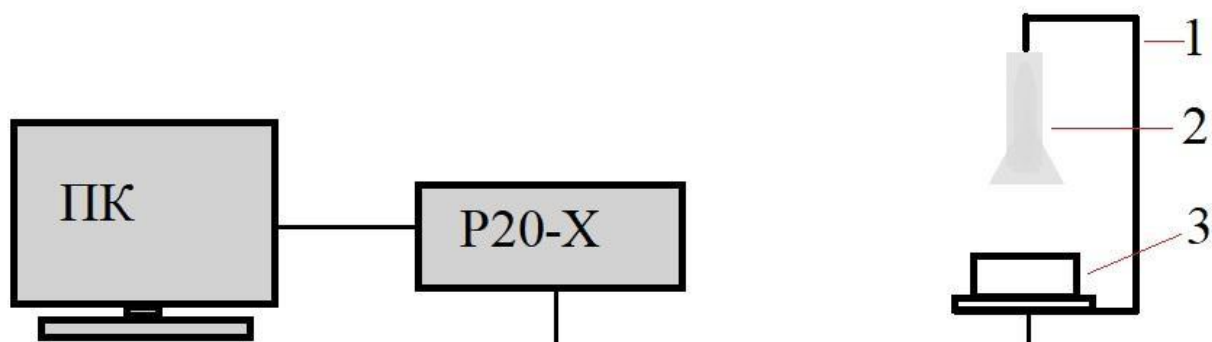


Рис 7. Экспериментальная установка. 1- штатив; 2- фонарик; 3-контейнер с образцом.

Так как в ходе обработки образцов и нанесения активного слоя, поверхность ячейки могла быть не полностью заполнена, с помощью микрометра измерялся реальная площадь активной поверхности.

Обработка данных, полученных с потенциостата производилась в программе GNU Octave 4.4.1. (обработка включала в себя расчёт основных параметров и построение графиков).

На графиках представлены вольтамперные кривые для всех трех типов ячеек с разницей в 2 недели.

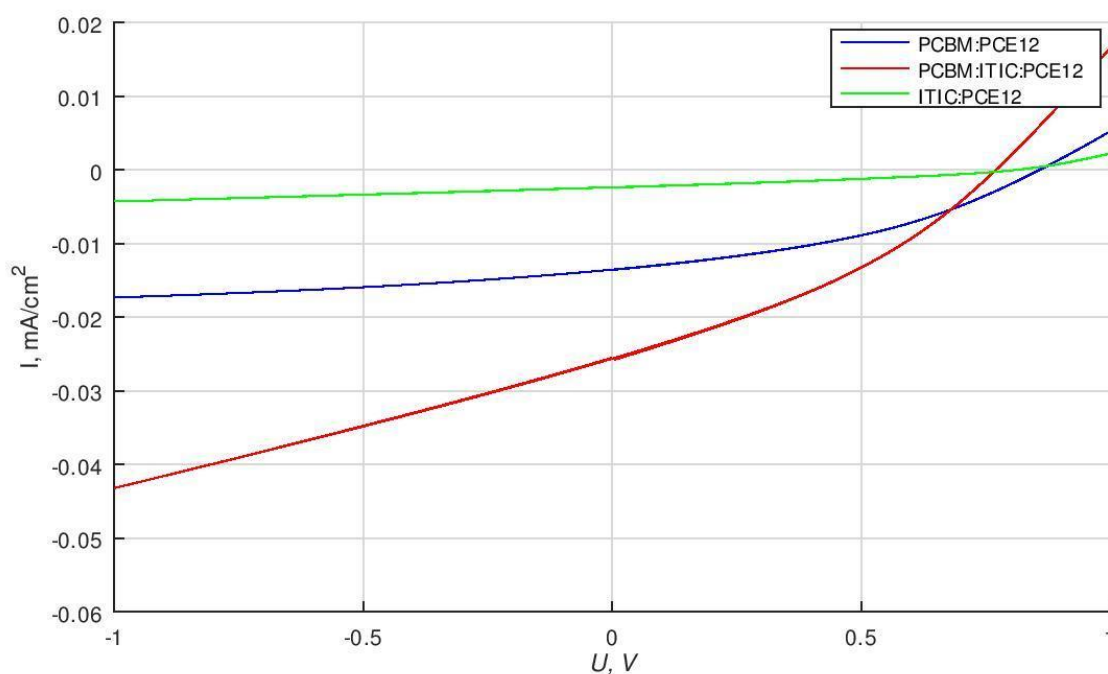


График 1. Вольтамперная характеристика всех образцов.

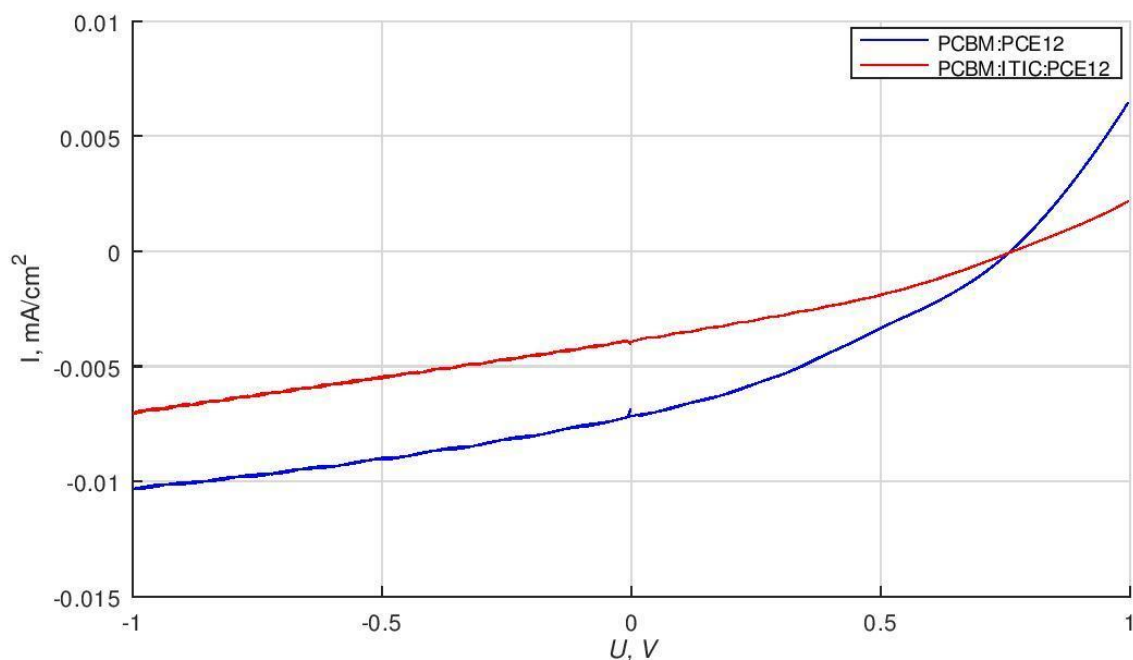


График 2. Вольтамперная характеристика PC₆₀BM и смеси через две недели.

Вольтамперной кривой, снятой через две недели, для ячеек на основе ITIC не было получено.

Результаты основных характеристик ФВЯ, снятых с лучших ячеек, приведены в таблицах 1 и 2.

Образец	$I_{sc}, \text{mA}/\text{cm}^2$	$V_{oc}, \text{В}$	FF	$\eta, \%$
ITIC	2,29	0,81	0,32	0,6
PC60BM	13,5	0,86	0,38	4,42
Смесь	25,76	0,77	0,34	6,74

Таблица 1. Основные характеристики лучших ячеек.

Образец	$I_{sc}, \text{mA}/\text{cm}^2$	$V_{oc}, \text{В}$	FF	$\eta, \%$
ITIC	Тока нет			
PC60BM	7,24	0,75	0,32	1,74
Смесь	3,94	0,76	0,32	0,96

Таблица 2. Основные характеристики лучших ячеек спустя две недели.

В первый раз наибольшее КПД было у ячейки, изготовленной из смеси. Через две недели характеристики ячеек заметно ухудшились: КПД ячейки из РС₆₀ВМ уменьшился в 2,5 раз, для смеси эта разница составила 7 раз, а ячейки из ИТІС вовсе потеряли свои фотовольтаические свойства.

3.3. Оценка погрешностей

Оценка погрешностей производилась по формуле:

$$\Delta\eta_{абс} = \sqrt{\left(\frac{\partial\eta}{\partial P}\Delta P\right)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial S}\Delta S\right)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial I_{sc}}\Delta I_{sc}\right)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial V_{oc}}\Delta V_{oc}\right)^2}$$

Здесь учтены погрешности всех входящих в формулу величин. $\Delta S=10^{-2}м^2$ – погрешность измерения площади активной зоны ячейки, для тока короткого замыкания погрешность составляет $\Delta I_{sc}=10^{-5}А$, погрешность напряжения холостого хода – $\Delta V_{oc}=10^{-2} В$ и погрешность мощности падающего света – $\Delta P = 50 Вт/м^2$.

Относительная погрешность рассчитана по формуле:

$$\eta_{отн} = \frac{\eta_{абс} \cdot 100\%}{\eta}$$

Образец	$\eta_{абс},\%$	$\eta_{отн},\%$
ИТІС	1,55	2,6
РС ₆₀ ВМ	11,83	2,68
Смесь	16,99	2,52

Таблица 3. Погрешности измерения КПД для образцов.

Образец	$\eta_{абс},\%$	$\eta_{отн},\%$
РС ₆₀ ВМ	4,65	2,68
Смесь	2,41	2,52

Таблица 4. Погрешности измерения КПД для образцов через 2 недели.

4. Заключение

В ходе эксперимента изготовлены фотовольтаические ячейки, измерены их характеристики, и выбраны лучшие. Лучшим донорно-акцепторным материалом оказалась трёхкомпонентная смесь PCE12 с ITIC и PC₆₀BM, величина КФП около 7% с учетом погрешности. Такая величина КФП является весьма высокой органической ФВЯ, изготовленной в условиях воздушной атмосферы. Причиной того, что ФВЯ трехслойного типа имели лучшие характеристики, могло стать улучшенное соотношение компонентов в композите и наличие дырок в акцепторном слое с различными энергиями, что увеличило эффективность миграции носителей зарядов в активном слое. Однако, КПД ячеек, приготовленных на основе ITIC оказался много меньше проведенных ранее исследований [3]. Причиной тому могли стать механические повреждения подложек, возможные при неаккуратном нанесении активного слоя. Кроме того, удалось убедиться в том, что фотовольтаические элементы из органических материалов быстро теряют свои свойства: ток короткого замыкания уменьшился в 2 раза и 6.5 раз у батареек на основе PCBM и смеси соответственно за две недели. Для дальнейшего улучшения параметров ФВЯ необходимо изучать физико-химические процессы, приводящие к деградации органических полупроводниковых материалов и продолжить исследование смеси ITIC и PCBM, но рассмотреть другие модифицированные фуллерены C.

5. Список литературы

- 1 П.А. Торшин, Р.Н. Любовская, В.Ф. Разумов. Органические солнечные батареи: структура, материалы, критические параметры и перспективы развития.// Нано обзоры. – М.,2006 – № 5. – С. 56–76.
- 2 В.Ф. Разумов, М.В.Алфимов. Прогресс в области исследования и разработок органических и гибридных материалов для нанофотоники. — 2011. — Том 3, № 4. – С. 22–26.
- 3 Non-Fullerene Polymer Solar Cells Based on Alkylthio and Fluorine Substituted 2D-Conjugated Polymers Reach 9.5% Efficiency, H. Bin et al., J. Am. Chem. Soc.,138 (2016), 4657–4664; DOI: 10.1021/jacs.6b01744.
- 4 Nicola Gasparini 1, Alberto Salleo2, Iain McCulloch1,3 and Derya Baran. The role of the third component in ternary organic solar cells. Nature Reviews / Materials. – 2019. С. 229-240.

6. Приложение

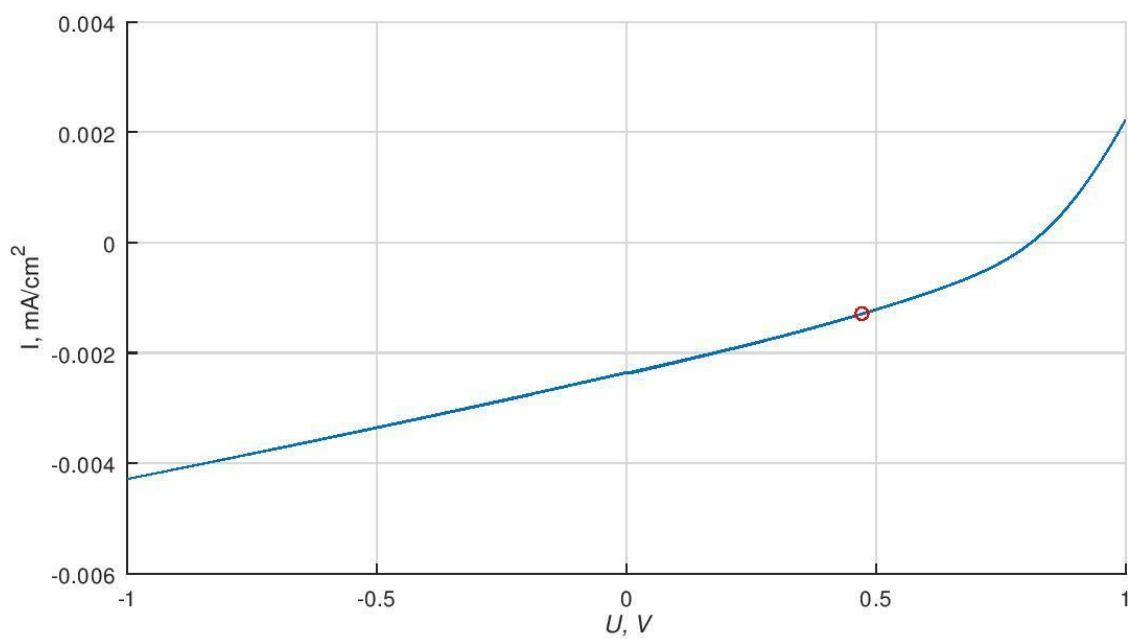


Рис 6. Вольтамперная характеристика ячейки 15 на основе ИТС в первый раз.

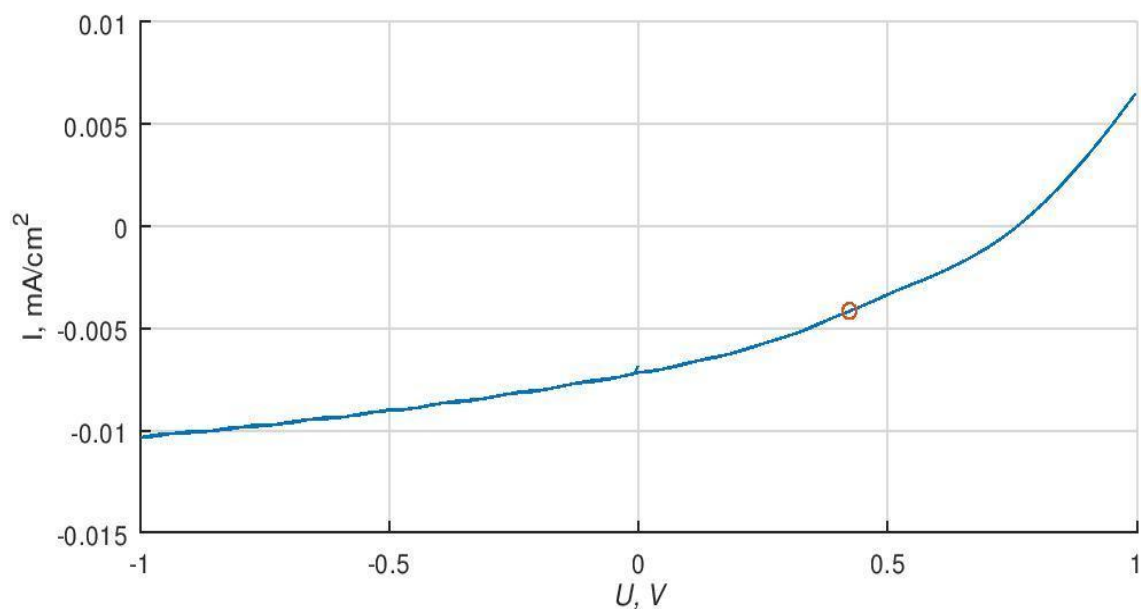


Рис 7. Вольтамперная характеристика ячейки 44 на основе РС60ВМ в первый раз.

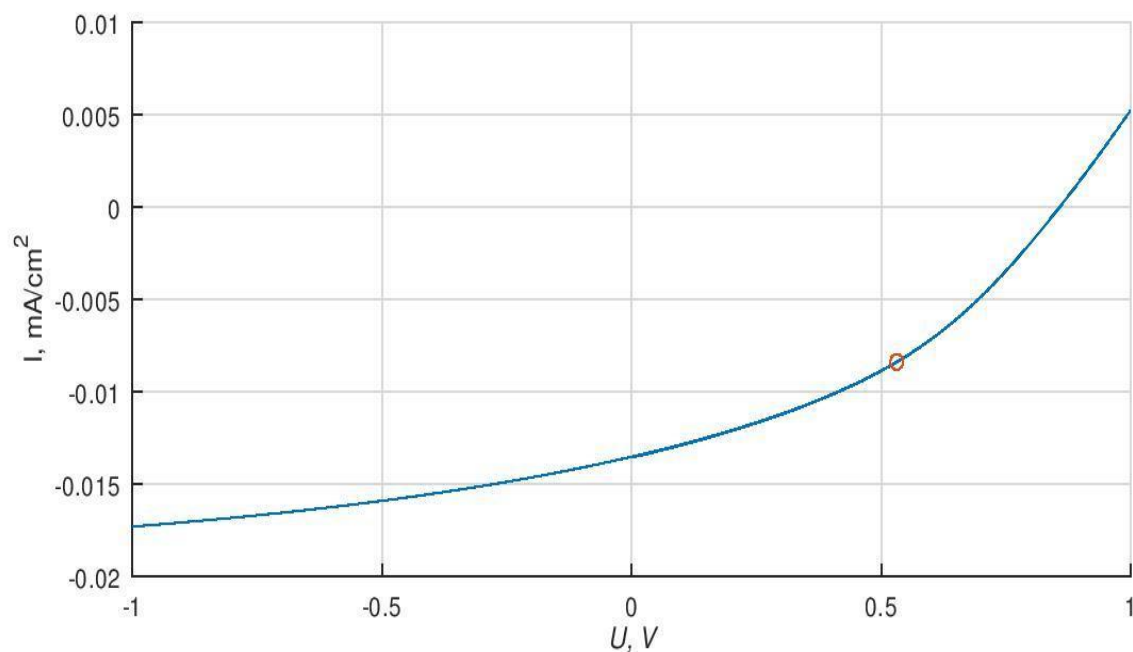


Рис 8. Вольтамперная характеристика ячейки 44 на основе РС60ВМ во второй раз.

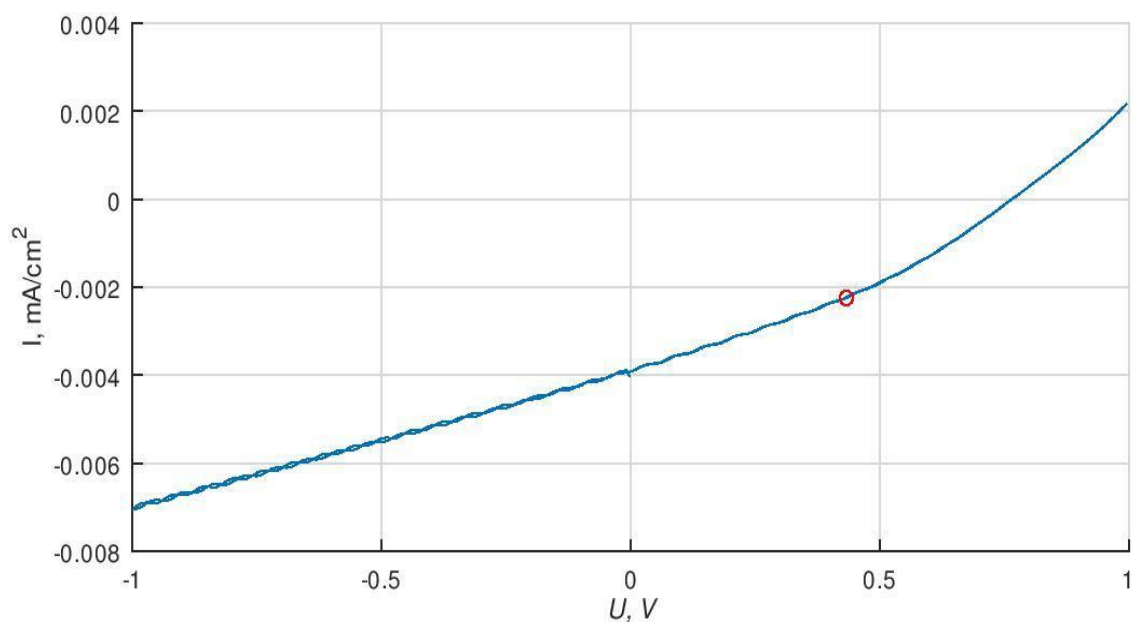


Рис 9. Вольтамперная характеристика ячейки 64 на основе смеси в первый раз.

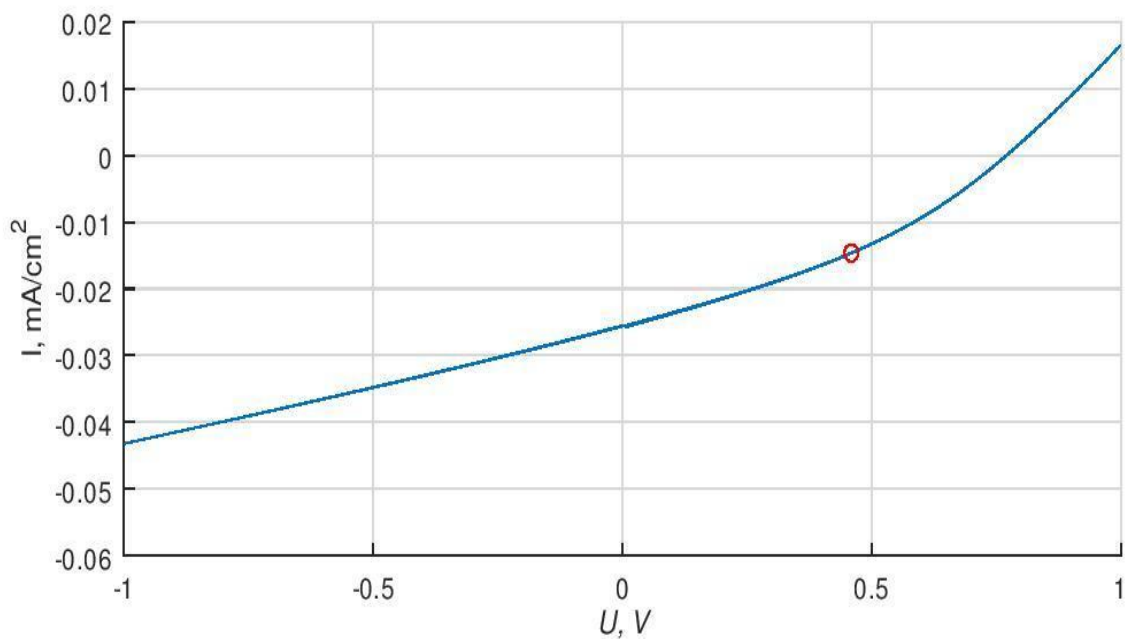


Рис 10. Вольтамперная характеристика ячейки 64 на основе смеси во второй раз.

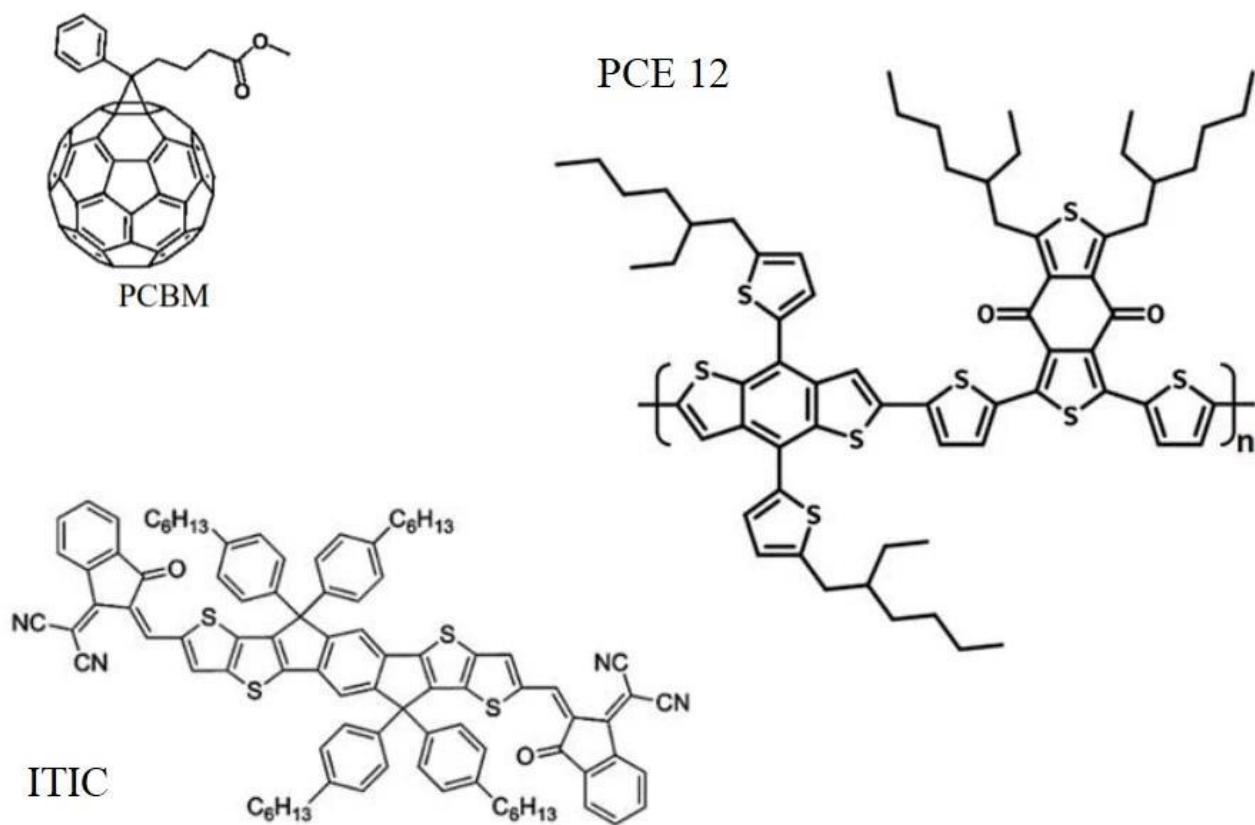


Рис 11. Структурные соединения.