

Проект РФФ 15-13-00170 «Разработка композитных материалов и приготовление тонкопленочных фотовольтаических устройств по технологии 2D-струйной печати»

Руководитель: Ванников А.В. (2017-Некрасов А.А.)

Основные исполнители: Грибкова О.Л., Новиков С.В., Тамеев А.Р.

В ходе проекта нанокompозиты на основе комплексов полианилина (ПАНИ) с графеном различной степени окисления были протестированы в качестве анодных буферных слоев (АБС) тонкопленочных органических солнечных элементов (ОСЭ) на основе широко используемого фотоактивного слоя (ФС) с объемным гетеропереходом (смесь P₃HT и PC₇₁BM) (Рис. 1).

Нами было установлено, что АБС на основе нанокompозита комплекса ПАНИ-поли-2-акриламида-2-метил-1-пропансульфоновая кислота (ПАМПСК) с неокисленным графеном соответствует главными требованиями к параметрам слоя по электропроводности - 0,02 См/см и прозрачности - более 80%, и, в итоге, приводит к наилучшим характеристикам ОСЭ. Поэтому он был выбран для дальнейших исследований. Были разработаны методики получения АБС поливом на горизонтальную подложку, вытягиванием из раствора, струйной печати и электрохимическим осаждением.

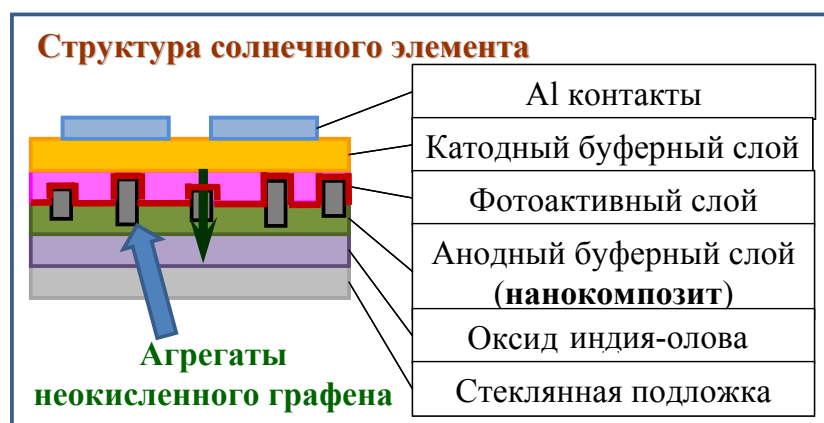


Рис. 1 – Схема солнечного элемента на основе ФС с объемным гетеропереходом и композитным АБС на основе интерполимерного комплекса ПАНИ-ПАМПСК с графеном.

Особое внимание было уделено разработке методики струйной печати, т.к. она является перспективным и высокотехнологичным методом, позволяющим формировать элементы сложной пространственной конфигурации, что недоступно традиционным методам. Было изучено влияние концентрации, вязкости, режима концентрирования растворов комплекса ПАНИ и его нанокompозита, на их морфологию, оптические свойства и рабочие характеристики ОСЭ на их основе. Показано, что слои комплекса ПАНИ-ПАМПСК и его нанокompозита, полученные струйной печатью, удовлетворяют требованию по равномерности слоя по толщине (разброс значений по площади образца не превышает 10%) (Рис. 2).

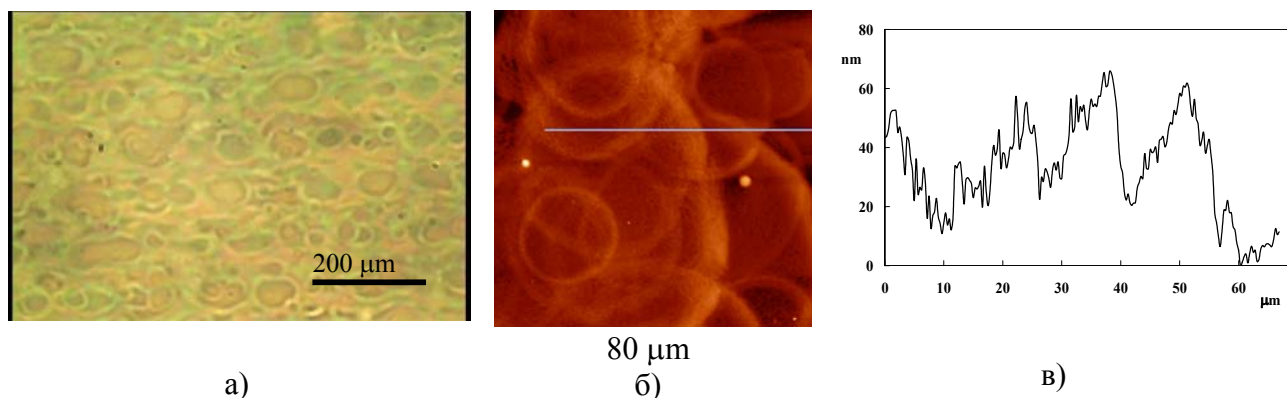


Рис. 2 – Микрофотография (а) и АСМ-изображение (б) с профилем сечения (в) слоя ПАНИ-ПАМПСК, приготовленного методом струйной печати

Благодаря этому увеличивается воспроизводимость вольтамперных характеристик по пикселям образца при их тестировании в ОСЭ (Рис. 3.). При сравнении основных характеристик ОСЭ с АБС на основе комплекса ПАНИ-ПАМПСК и его нанокompозита, полученных различными методами наблюдается тенденция улучшения КПД фотопреобразования при введении графена в ПАНИ-ПАМПСК в случаях нанесения АБС методами полива (в 1.33 раза) и печати (в 1.24 раза).

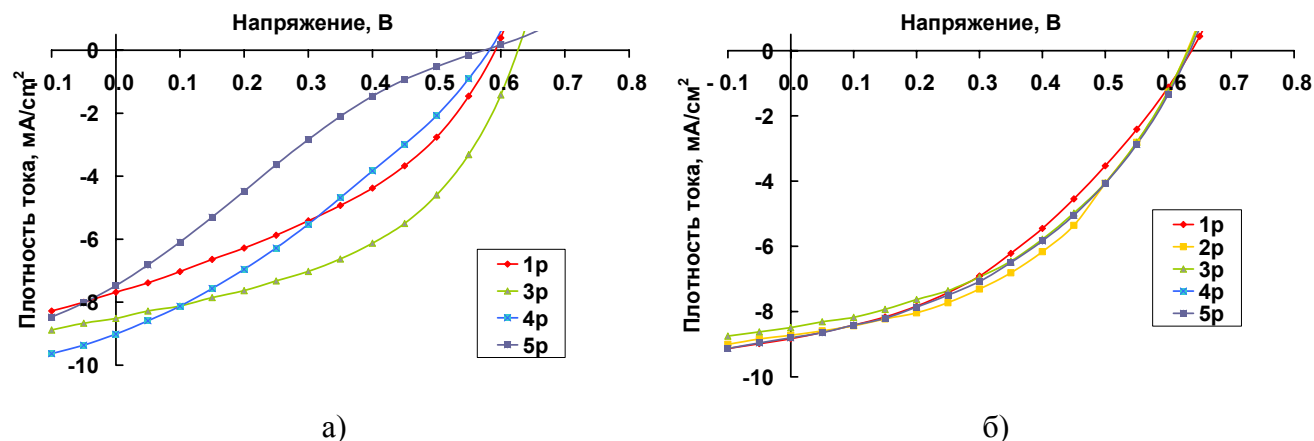


Рис. 3. Вольтамперные характеристики ОСЭ на основе слоя нанокompозита комплекса ПАНИ-ПАМПСК с графеном, полученного поливом на подложку (а) и методом струйной печати (б). 1р-5р – номера пикселей.

Наряду с различными методами полива слоя АБС, были так же изучены возможности применения метода электрохимического синтеза АБС на подложке с проводящим слоем ИТО. Исследования и отработка условий электрохимического получения АБС были проведены на примере проводящего полимера поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ), который широко используется в качестве АБС в ОСЭ.

Установлено, что структура полиэлектролита (гибкость цепи, наличие амидных групп) его форма (кислотная или солевая) влияет на скорость синтеза ПЭДОТ, оптические и спектроэлектрохимические свойства образующихся пленок ПЭДОТ и морфологию их поверхности, а также на вольтамперные характеристики ОСЭ на их основе. Лучшие характеристики показали ОСЭ на основе комплексов ПЭДОТ с гибкоцепными полиэлектролитами.

Впервые теоретически изучен прыжковый дисперсионный транспорт носителей заряда в аморфных полупроводниках, аналогичных разрабатываемым полимерным системам, с пространственной корреляцией плотности состояний, распределенный по экспоненциальной зависимости. В одномерном приближении получена точная формула для средней скорости носителей заряда в бесконечной среде при недисперсионном квазистационарном режиме транспорта. Установлен критерий для различия между корреляциями ближнего и дальнего порядка.

Отработаны технологические условия нанесения фотоактивных слоев из перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (йодоплюмбат метиламмония) методами одностадийного и двухстадийного полива раствора, а также методом струйной печати, в том числе последовательного нанесения методом струйной печати слоев электропроводящего полимерного комплекса ПАНИ-ПАМПСК и фотоактивного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. (Рис. 4).

Образцы солнечного элемента имели структуру, называемую инвертированной (обратной к той, в которой перовскит выступает в качестве электроноакцептора): стеклянная подложка со слоем ИТО (фотоанод), слой комплекса ПАНИ-ПАМПСК (АБС), слой перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (ФС), слой фуллерена C_{60} (акцептор электронов), слой ВСП (катодный буферный слой), Al (фотокатод). Кпд, полученный на образцах с ФС на основе перовскита, нанесенного методом струйной печати, не превышал 2,2%, что главным образом объясняется дефектами

(сквозными отверстиями, видимыми на Рис. 4д при подсветке со стороны подложки) в слое перовскита, а также невозможностью организации струйной печати в боксе с инертной атмосферой.

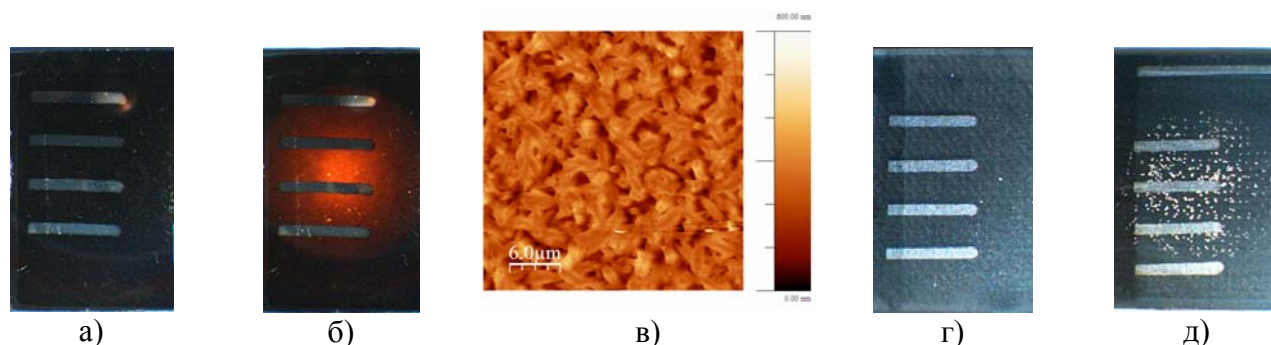


Рис. 4. Изображения ОСЭ на основе слоев $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, приготовленных одностадийным поливом (а, б-подсветка со стороны подложки) и струйной печати (г, д-подсветка со стороны подложки) и АСМ-изображение слоя $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (в)

Поэтому в дальнейшем перовскит наносили методом полива на центрифуге, что приводило к формированию гораздо более совершенного слоя, показанного на Рис. 4б при подсветке со стороны подложки. Вольтамперная характеристика такого ОСЭ представлена на Рис. 5. В таблице 1 суммированы параметры ОСЭ с различными АБС, полученными методом струйной печати. Видно, что максимальный КПД составляет 12%, что соответствует требованию технического задания Проекта.

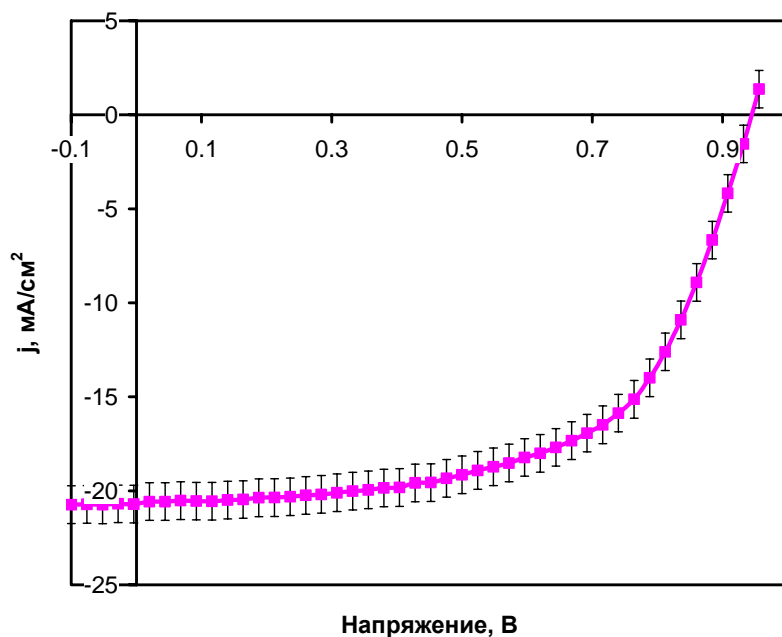


Рис. 5. Вольтамперные характеристики ОСЭ на основе АБС нанокompозита комплекса ПАНИ-ПАМПСК с графеном, полученного методом струйной печати, и слоя перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Таблица 1. Ток короткого замыкания ($J_{кз}$), напряжение открытой цепи ($V_{оц}$), фактор заполнения (FF) и коэффициент полезного действия (КПД) ОСЭ с АБС на основе комплекса ПАНИ и композита на его основе, нанесенных методом струйной печати.

АБС	$J_{кз}$, mA/cm^2	$U_{оц}$, В	FF, %	КПД, %
ITO/ПАНИ-ПАМПСК1:1.5/ перовскит(spin-coated)/C60/BCP/Al	19.19	0.92	65.99	11.24
ITO/ПАНИ-ПАМПСК1:1.5+1%G/ перовскит(spin-coated)/C60/BCP/Al	21.46	0.95	61.02	12.0