

## Nowe azometiny jako składnik organicznych struktur fotowoltaicznych

E.M. Nowak<sup>1</sup>, M. Siwy<sup>2</sup>, E. Schab-Balcerzak<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska  
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska  
e-mail adres: nowak.elzbieta@student.pk.edu.pl

<sup>2</sup>Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, Polska Akademia Nauk  
ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, Polska

W ciągu ostatnich lat rośnie zainteresowanie fotowoltaiką opartą o związki organiczne (OPV – *organic photovoltaic*). Na szeroką skalę poszukiwane są substancje, których budowa chemiczna i właściwości fizyczne pozwalałyby na uzyskanie wydajnych ogniw słonecznych. W pracy zbadano możliwości fotowoltaiczne nowych związków z grupy azometin. Wykonano urządzenia fotowoltaiczne dla różnych rodzajów warstwy aktywnej. Urządzenia działały na zasadzie heterozłącza objętościowego (BHJ – *bulk heterojunction*) i składały się z wielu bardzo cienkich warstw (rzędu 100 nm). Wykorzystano polimerowe związki wykazujące duże przewodnictwo elektryczne tj. politiofeny (P3HT i P3OT) oraz PEDOT:PSS. Zbadano i wyznaczono parametry charakteryzujące układ fotowoltaiczny tj. prąd zwarcia  $J_{sc}$ , napięcie obwodu otwartego  $V_{oc}$ , współczynnik wypełnienia FF oraz współczynnik konwersji  $\eta$ . Zbadano dwie nowe zasady Schiffa uzyskując wydajności z przedziału 0.107-0.193%.

**Słowa kluczowe:** fotowoltaika organiczna, ogniwo słoneczne, azometina, zasada Schiffa, politiofeny

### I. WSTĘP

Obecnie poszukuje się coraz to nowych źródeł energii ze względu na wyczerpujące się pokłady złóż kopalnych. Istnieją różne sposoby przekształcania energii występującej w naturze na energię w takiej formie, która nadaje się do bezpośredniego wykorzystania przez ludzi. Na energię można przekształcać siłę wiatru, ciepło Ziemi, energię pochodzącą od ruchu wody a także światło słoneczne.

Przekształcanie światła słonecznego na energię elektryczną to dziedzina, którą zajmuje się fotowoltaika. Powszechnie znane są wykorzystywane od wielu lat ogniwa słoneczne na bazie krzemu. Wykazują one sprawność w urządzeniach komercyjnych na poziomie 14% a ich działanie cechuje duża stabilność. Jednak wytworzenie ogniw z materiałów nieorganicznych wymaga dużych nakładów energii co powoduje, że są one drogie, a co za tym idzie koszt ich zakupu zwraca się dopiero po około 15 latach.

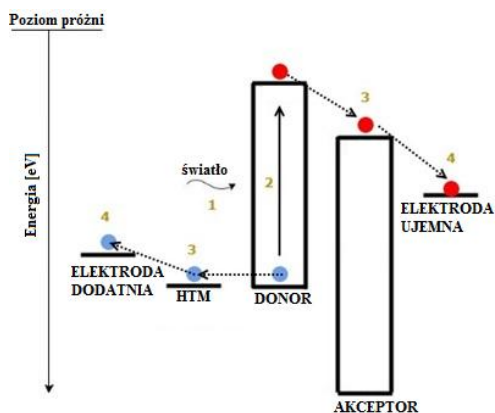
Z pomocą przychodzi fotowoltaika oparta o związki organiczne, zawierające w swoim składzie głównie węgiel, wodór, tlen oraz atomy siarki i azotu [1]. Takie substancje nie wymagają używania wysokich temperatur oraz można je przetwarzać metodami chemicznymi co sprowadza się do oczywistego wniosku, że ogniwa te będą dużo bardziej opłacalne ekonomicznie.

### II. OPIS ZJAWISKA

Materiały wykazują działanie absorbujące lub rozpraszające poszczególne długości fal promieniowania słonecznego. Fotowoltaika wykorzystuje zjawisko absorpcji kwantów promieniowania, które mogą być przekształcone w energię elektryczną [2].

Model wyjaśniający zjawisko fotowoltaiczne zakłada absorpcję (1, Rysunek 1) kwantu promieniowania świetlnego w materiale. W efekcie następuje wzbudzenie (2) elektronu (kolor czerwony) z najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*) do najniższego dostępnego nieobsadzonego orbitalu

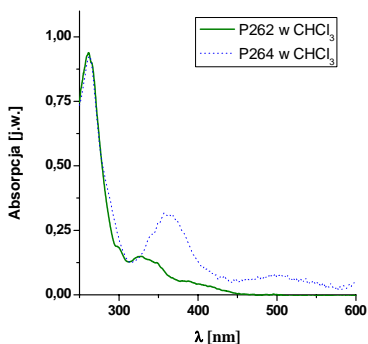
molekularnego (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Wzbudzony elektron pozostawia po sobie dziurę (kolor niebieski). Taka para, tj. wzbudzony elektron i dziura nazywa się ekscytosem i dzięki słabemu wiązaniu (rzędu 0,4 eV) może dyfundować w materiale. Aby zaszło przekształcenie energii w energię elektryczną i aby po przyłożeniu potencjału mógł popłynąć prąd, ładunki w materiale muszą być swobodne. W tym celu tak dobiera się materiały na ogniwa, aby na ich połączeniu powstała różnica potencjału odpowiednia do rozseparowania (3) ładunków. Elektron chce zmniejszyć swoją energię tj. przenieść się na niższy poziom energetyczny natomiast dziura wykazuje zachowanie odwrotne. Rozseparowane ładunki wędrują do elektrod – dziury do elektrody dodatniej a elektrony do elektrody ujemnej (4).



RYS 1. (Kolor w wersji online) Etapy procesu konwersji kwantu promieniowania elektromagnetycznego na energię elektryczną.

### III. MATERIAŁY I CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

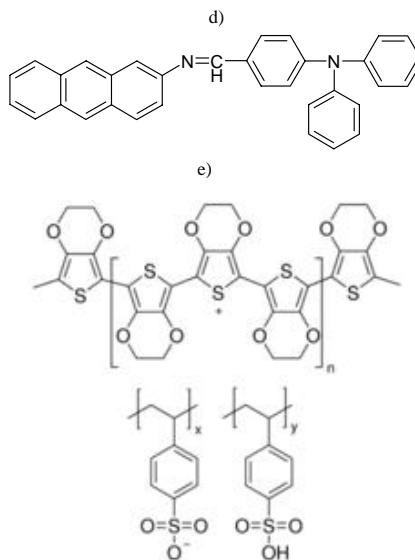
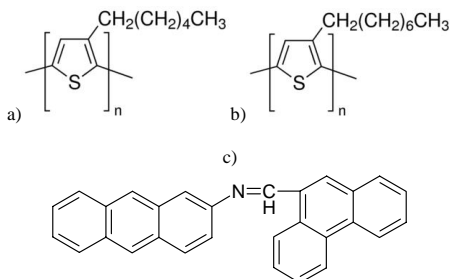
Na początku zbadano właściwości absorpcyjne związków z grupy azometin [3, 4], ze względu na kluczowe znaczenie absorpcji promieniowania świetlnego na parametry fotowoltaiczne układu. Wykonano badania UV-Vis na spektrometrze Ocean Optics HR4C233. Uzyskane wyniki przedstawiono na Rysunku 2.



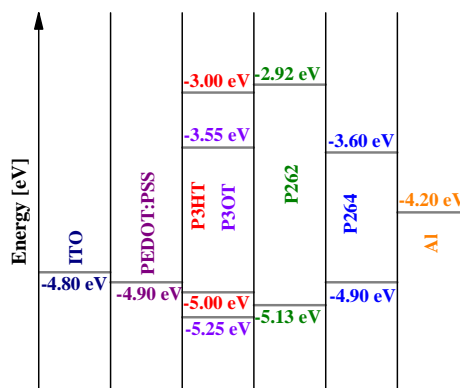
RYS. 2.

(Kolor w wersji online) Widmo absorpcyjne związków P262 i P264 w chloroformie.

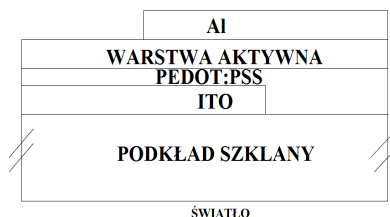
Wytworzono cztery komórki fotowoltaiczne w sposób opisany poniżej. Na elektrodę zbierającą dziury wybrano przezroczystą warstwę ITO (tlenek cyny i indu) o grubości około 100 nm umieszczoną na szkle (1,5 cm x 1,5 cm). Następnie utworzono warstwę (około 100 nm) ułatwiającą dziurom drogę do ITO (HTM – hole transporting material) – metodą spin coatingu z wodnego roztworu PEDOT:PSS (dioksytyofen polietylenu:polistyrenowy kwas sulfonowy) (Rysunek 3). Następnie w celu usunięcia pozostałości H<sub>2</sub>O, która ma duży moment dipolowy i przeszkadza w transporcie ładunków do elektrody, przez 30 minut wygrzewano warstwę w temperaturze 120°C. Warstwę aktywną (ok. 100 nm) dobrano tak, aby poziomy energetyczne mieszaniny związków umożliwiły rozseparowanie ekscytynu (Rysunek 4). Utworzono roztwory politiofenu z azometiną w chloroformie w stosunku wagowym 1:1 lub 2:1 (Tabela 1). Sporządzone mieszaniny nałożono metodą wirową na wcześniej przygotowane podłoże. Warstwę wygrzano w temperaturze 60°C przez 30 minut. Na koniec metodą naparowania próżniowego (10<sup>-6</sup> mbar) uzyskano elektrody aluminiowe (grubości około 100 nm). Schemat ogniwa przedstawia Rysunek 5.



RYS. 3. a) P3HT b) P3OT c) P262 d) P264 e) PEDOT:PSS.



RYS. 4. (Kolor w wersji online) Poziomy energetyczne składników struktury ogniwa fotowoltaicznego.

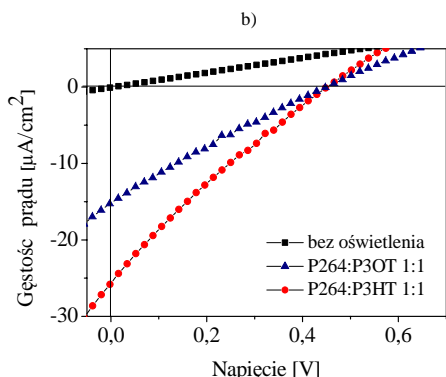
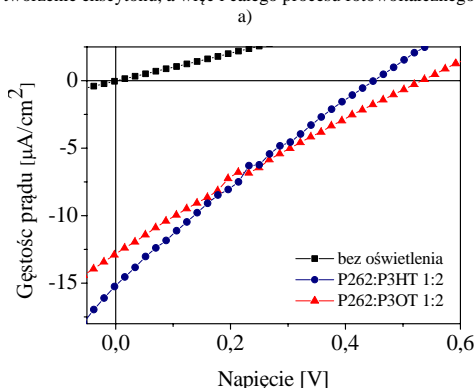


RYS. 5. Przekrój komórki fotowoltaicznej.

Tak wytworzone ogniwa za pomocą miernika Keithley 2400 poddano badaniom I(V) pod oświetleniem 1.3 mW/cm<sup>2</sup>. Wyniki zostały przedstawione na Rysunku 6a i 6b oraz w Tabeli 1.

#### IV. WYNIKI

W Tabeli 1 przedstawione są wyniki uzyskanych pomiarów przedstawionych struktur fotowoltaicznych. Dla P262 korzystniejszym układem okazało się połączenie z P3OT. Osiągnięto dzięki temu wyższe napięcie otwartego (0.364 V → 0.459 V) kosztem niewielkiego spadku współczynnika wypełnienia. P262 wykazała podobną sprawność zarówno w połączeniu z P3HT (0.107%) jak i P3OT (0.118%) natomiast struktura P264 z P3HT spowodowała prawie dwukrotny wzrost sprawności względem P264:P3OT (0.118% → 0.193%). Materiały wykazywały średnią gęstość prądu na poziomie około 15-16  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Półtora razy większą wartość  $J_{sc}$  wykazała struktura P264:P3HT (1:1) (25.7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) i to właśnie prąd jaki można pobrać z komórki fotowoltaicznej zdecydował o najwyższej wydajności kwantowej fotokomórki organicznej. Z przeprowadzonych badań wynika, że za absorpcję światła zachodzi na cząsteczkach tiofenu i to one są odpowiedzialne za tworzenie ekscytonu, a więc i całego procesu fotowoltaicznego.



RYS. 6. (kolor w wersji online) Charakterystyka prądowo-napięciowa układu a) P262:P3HT, P262:P3OT oraz b) P264:P3HT i P264:P3OT.

Tabela 1. Wielkości charakterystyczne ognia fotowoltaicznego o strukturze ITO/PEDOT:PSS/warstwa aktywna/Al.

Warstwa aktywna (stosunek wagowy)	$J_{sc}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	$U_{oc}$ [V]	FF	PCE [%]
<b>P262:P3HT (1:2)</b>	16.4	0.364	0.236	0.107
<b>P262:P3OT (1:2)</b>	15.1	0.459	0.225	0.118
<b>P264:P3HT (1:1)</b>	25.7	0.454	0.217	0.193
<b>P264:P3OT (1:1)</b>	15.3	0.451	0.223	0.118

Przeprowadzone badania na tych materiałach pokazują, że nie wykazują one najlepszych właściwości fotowoltaicznych niemniej jednak trzeba prowadzić tego typu badania aby zbadać zachowanie związków organicznych w konkretnych warunkach eksperymentalnych.. Teoretyczne rozważania można prowadzić i częściowo przewidzieć zachowanie się związków organicznych, jednak bez eksperymentu nie da się nic stwierdzić z pewnością. Można wspomóc się modelowaniem komputerowym ale ze względu na ograniczone możliwości obliczeniowe komputerów trzeba przyjmować pewne uproszczenia co skutkuje różnicą w wynikach symulacji i eksperymentalnych.

#### V. PODSUMOWANIE

Kluczem do sukcesu w produkcji tanich i wydajnych ogniw słonecznych są materiały z których są one zrobione. Nie zawsze udaje się przewidzieć zachowanie substancji chemicznej dlatego niejednokrotnie trzeba szukać po omacku. Wiadomo jednak, że należy badać związki takie, których synteza będzie przebiegać w warunkach zbliżonych do warunków standardowych, które wykazywać będą wysokie przewodnictwo a także absorpcję promieniowania elektromagnetycznego w odpowiednim zakresie długości fal itp. Czasem okazuje się, że wybitne zdolności fotowoltaiczne wykazują substancje od wielu lat znane [5] ale naukowcy wciąż szukają coraz to nowych grup związków potencjalnie nadających się do tego celu.

- [1] A. Graja, Postępy Fizyki 64/1, 2 (2013)
- [2] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48, 183 (1997)
- [3] M. Grucela-Zajac et al., J. Phys. Chem. C, 118 (24), 03070 (2014)
- [4] D. Sek et al., J. Electr. Chem., 751, 128 (2015)
- [5] O. Malinkiewicz et al., Nature Photonics, 8, 128 (2014)