

Jan GODLEWSKI
Ryszard SIGNERSKI
Grażyna JAROSZ
Małgorzata OBAROWSKA
Justyna SZOSTAK

JEDNO- I DWUWARSTWOWE ORGANICZNE OGNIWA FOTOWOLTAICZNE

STRESZCZENIE *Omówiona została zasada działania organicznych ogniw fotowoltaicznych na przykładzie ogniw jedno- i dwuwarstwowych. Przedstawione zostały procesy prowadzące do fotogeneracji swobodnych nośników ładunku w układach organicznych, ze szczególnym uwzględnieniem procesu dyfuzji oraz dysocjacji ekscytynu na złączu dwóch materiałów. Przytoczone zostały podstawowe wyrażenia na wartość napięcia fotowoltaicznego dla układów jedno- i dwuwarstwowych oraz wybrane wyniki badań własnych dla ogniw dwuwarstwowych.*

Słowa kluczowe: *fotowoltaika, materiały organiczne*

1. WSTĘP

Jeżeli w wyniku oświetlenia materiału zaopatrzonego w elektrody uzyskujemy napięcie lub przepływ prądu, to badany układ jest ogniwem fotowoltaicznym. W szczególności, gdy materiałem aktywnym ogniwa jest materiał organiczny, źródło napięcia nazywamy organicznym ogniwem fotowoltaicznym. Konstrukcja takiego ogniwa może być różnorodna. Pierwsze badane organiczne ogniwa fotowoltaiczne były układami jednowarstwowymi (pomiędzy elektrodami znajdował się jeden materiał organiczny), jednak ich sprawność była bardzo mała (~0,01%) [1, 2]. Obecnie wytwarza się jedno i wielozłączowe układy planarne oraz układy objętościowe [3-6], których wydajności

**prof. dr hab. Jan GODLEWSKI, dr inż. Ryszard SIGNERSKI, dr hab. inż. Grażyna JAROSZ
dr Małgorzata OBAROWSKA, mgr inż. Justyna SZOSTAK**
e-mail: [jago; ryszard; zofia; mabo; jszostak]@mif.pg.gda.pl

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

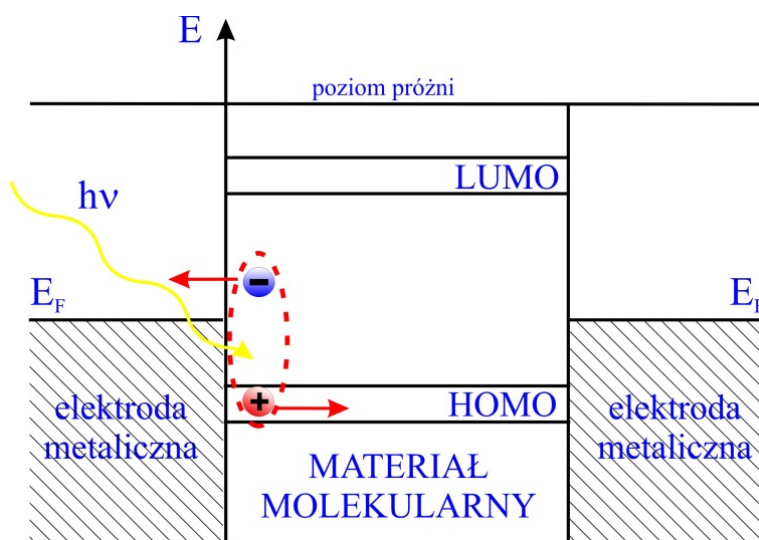
PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 264, 2014

sięgają 10%. Do budowy ogniw organicznych wykorzystuje się małowartościowe półprzewodniki organiczne, polimery, fulereny i ich pochodne. Jeśli w skład warstwy aktywnej wchodzi zarówno materiał organiczny, jak i nieorganiczny, ogniwa nazywamy hybrydowymi. Przykładem tego typu ogniw są ogniwa barwnikowe (ogniwa Grätzela), których wydajność jest najwyższa i w warunkach laboratoryjnych osiąga nawet 12% [7]. Z uwagi na szacowane niskie ceny produkcji, funkcjonalność, lekkość i elastyczność fotowoltaicznych ogniw organicznych i hybrydowych, ogniwa te cieszą się dużym zainteresowaniem badaczy oraz firm komercyjnych.

2. PODSTAWY DZIAŁANIA ORGANICZNYCH OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH

Organiczne ogniwa fotowoltaiczne w swojej istocie działania zdecydowanie różnią się od ogniw nieorganicznych. W wyniku absorpcji kwantów światła w materiale organicznym powstają ruchliwe stany wzbudzone nazywane ekscytonami. Gdy ekscytony docierają do złącza materiału organicznego z metalem, materiałem organicznym czy półprzewodnikiem nieorganicznym, może dochodzić do dysocjacji tych stanów wzbudzonych na swobodne nośniki ładunku – elektron i dziurę.

Najprostszym przykładem organicznego ogniwa fotowoltaicznego jest układ zawierający jedną warstwę materiału organicznego, umieszczoną pomiędzy elektrodami metalicznymi. Schematycznie ogniwo takie przedstawia rysunek 1. Na rysunku tym pokazany został mechanizm iniekcji ekscytonowej nośnika ładunku, w tym przypadku dziury do materiału organicznego, z udziałem elektrody metalicznej.



Rys. 1. Schemat jednowarstwowego organicznego ogniwa fotowoltaicznego z elektrodami metalicznymi przedstawiający mechanizm iniekcji ekscytonowej dziury do materiału molekularnego za pośrednictwem elektrody. E_F – poziom Fermiego elektrod, HOMO – najwyższy obsadzony orbital molekularny, LUMO – najniższy nieobsadzony orbital molekularny

Ekscyton, po dotarciu do elektrody metalicznej, dysocjuje na dwa nośniki ładunku przeciwnego znaku; elektron i dziurę. Elektron przekazany zostaje do metalu, a dziura przemieszcza się przez materiał molekularny do przeciwnej elektrody. W ten sposób uzyskujemy napięcie fotowoltaiczne lub przepływ prądu w obwodzie zewnętrznym. Istotne znaczenie dla uzyskania dużej wydajności zjawiska fotowoltaicznego ma długość drogi dyfuzji ekscytonu l , którą można zdefiniować jako średnią odległość pokonywaną przez ekscytony w czasie życia. Duża wartość drogi dyfuzji umożliwia uzyskanie dużego strumienia ekscytonów dysocjujących na elektrodzie, a więc dużej ilości wstrzykiwanych nośników ładunku. Strumień ekscytonów, który zależy także od natężenia padającego światła I_0 , współczynnika absorpcji κ i od szybkości wygaszania ekscytonów, można obliczyć, rozwiązując równanie dyfuzji ekscytonów [5, 8]. Otrzymany wynik pozwala łatwo wyznaczyć napięcie fotowoltaiczne U_{ph} obwodu otwartego dla ogniwa jednowarstwowego o grubości warstwy organicznej d [9]. Całkując równanie opisujące gęstość prądu (dziurowego) j :

$$j = e\mu p(x)E(x) - \mu kT dp(x)/dx = 0, \quad (1)$$

w którym e oznacza ładunek elementarny, T temperaturę, k stałą Boltzmana, μ ruchliwość dziur, $p(x)$ koncentrację dziur, a $E(x)$ natężenie pola elektrycznego w punkcie x znajdujemy:

$$U_{ph} = (kT/e) \ln[p(0)/p(d)]. \quad (2)$$

W wyrażeniu (2) $p(0)$ oznacza koncentrację dziur na elektrodzie oświetlonej, a $p(d)$ koncentrację dziur na tylnej elektrodzie. Jeżeli założymy dalej, że na obu (takich samych) elektrodach dominuje ekscytonowa iniekcja dziur, czyli

$$p(0) \sim \Phi(0) \text{ i } p(d) \sim \Phi(d) \quad (3)$$

otrzymamy:

$$U_{ph} = (kT/e) \ln[\Phi(0)/\Phi(d)], \quad (4)$$

gdzie $\Phi(0)$ oznacza strumień ekscytonów na elektrodzie oświetlanej, a $\Phi(d)$ na elektrodzie tylnej. Obliczenie tych strumieni [9] prowadzi do następujących wyrażen:

$$U_{ph} \approx (kT/e) d/l, \quad (5)$$

gdy $l\kappa \gg 1$ (silna absorpcja światła) oraz

$$U_{ph} \approx (kT/e) \kappa d. \quad (6)$$

dla $l\kappa \ll 1$ (słaba absorpcja). Ponieważ obydwie strumienie $\Phi(0)$ i $\Phi(d)$ są proporcjonalne do natężenia światła I_0 , wyrażenia (5) i (6) przedstawiają niezależną od I_0 wartość napięcia fotowoltaicznego.

Można zauważyć, że często obserwowaną doświadczalnie zależność

$$U_{ph} \sim \ln I_0 \quad (7)$$

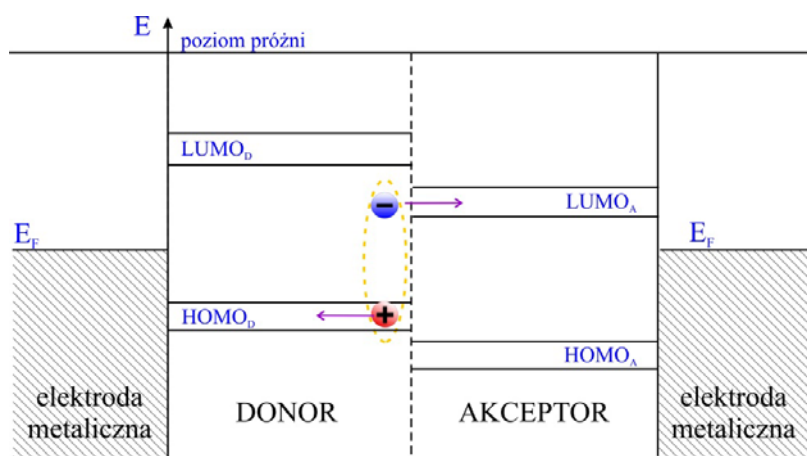
otrzymujemy, gdy np. koncentracja $p(d)$ nie zależy od natężenia światła.

W sytuacji, gdy koncentracje nośników ładunku na elektrodach uwarunkowane są również innymi procesami generacyjno-rekombinacyjnymi, zależność $U_{ph}(I_0)$ jest bardziej złożona [5].

Procesem, który ogranicza wydajność jednowarstwowego ogniwa fotowoltaicznego, jest wychwytywanie dziury powstającej podczas dysocjacji ekscytonu przy elektrodzie. W celu uniknięcia tego niekorzystnego procesu, stosuje się ogniwa dwuwarstwowe. Schemat takiego ogniwa został przedstawiony na rysunku 2. W ogniwach dwuwarstwowych generacja pary nośników ładunku odbywa się poza elektrodą, na złączu dwóch różnych materiałów organicznych. Jeden z nich nazywany jest donorem, drugi zaś akceptorem elektronów. Wolne nośniki ładunku powstające w obydwu materiałach przemieszczają się w stronę odpowiednich elektrod na skutek gradientu koncentracji oraz pola wewnętrznego. Dziury poprzez warstwę donora docierają do anody, zaś elektrony poprzez warstwę akceptora do katody. Materiały organiczne używane w ogniwach donorowo-akceptorowych muszą być odpowiednio dobrane pod względem położenia poziomów energetycznych HOMO i LUMO, odpowiedzialnych za absorpcję światła i wydajną dysocjację ekscytonów na złączu tych materiałów. Położenie poziomów HOMO i LUMO w tych materiałach ma także wpływ na maksymalne napięcie fotowoltaiczne, które można uzyskać w ogniwie dwuwarstwowym. Wartość maksymalnego napięcia fotowoltaicznego U_{ph} , uzyskana na skutek oświetlenia rozpatrywanego złącza, można zapisać następująco:

$$U_{ph} = (LUMO_A - HOMO_D - \Delta)/e, \quad (8)$$

gdzie $HOMO_D$ oznacza położenie poziomu HOMO donora, a $LUMO_A$ położenie poziomu LUMO akceptora (zgodnie z oznaczeniami przedstawionymi na rysunku 2), natomiast Δ jest pewną energią związaną z różnymi stratami na złączu i elektrodach.



Rys. 2. Schemat poziomów energetycznych w ogniwie dwuwarstwowym.

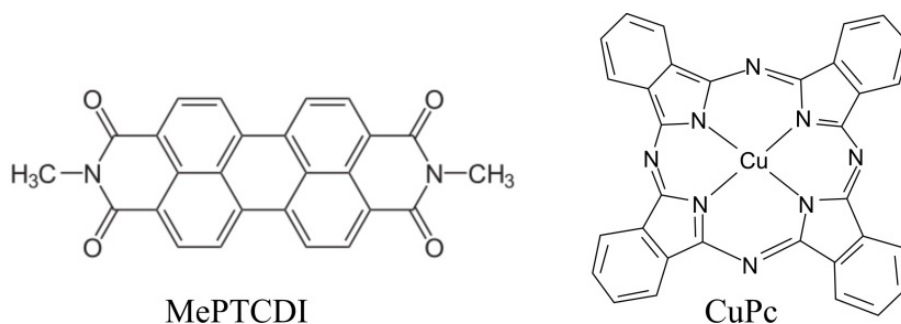
E_F – poziom Fermiego elektrod

Należy mieć na uwadze, że wydajność ogniwa dwuwarstwowego jest także ograniczona, ze względu na zakres absorpcji materiałów organicznych wchodzących w skład ogniwa, jak i niewielkie długości dyfuzji ekscytonów w tych materiałach. Tylko te ekscytony, które powstają w odległości od złącza donor/akceptor nie większej niż długość dyfuzji, przyczyniają się do generacji wolnych nośników ładunku. W celu wyeliminowania tego ograniczenia, wytwarza się ogniwa objętościowe, w których złącze donora i akceptora występuje w całej objętości warstwy aktywnej zbudowanej z mieszaniny tych dwóch materiałów. Dzięki temu większy odsetek ekscytonów jest w stanie dotrzeć do interpowierzchni donor/akceptor, co prowadzi do wzrostu wydajności ogniwa. Niezbędnym jest więc wytworzenie złącza objętościowego o określonej uporządkowanej strukturze, w której występują ścieżki perkolacyjne, umożliwiające dotarcie swobodnych nośników ładunku do odpowiednich elektrod.

3. WYBRANE CHARAKTERYSTYKI ORGANICZNEGO OGNIWA DWUWARSTWOWEGO

W tym paragrafie przedstawione zostaną przykładowe charakterystyki spektralne i natężeniowe prądu zwarcia oraz prądowo-napięciowe organicznego ogniwa dwuwarstwowego.

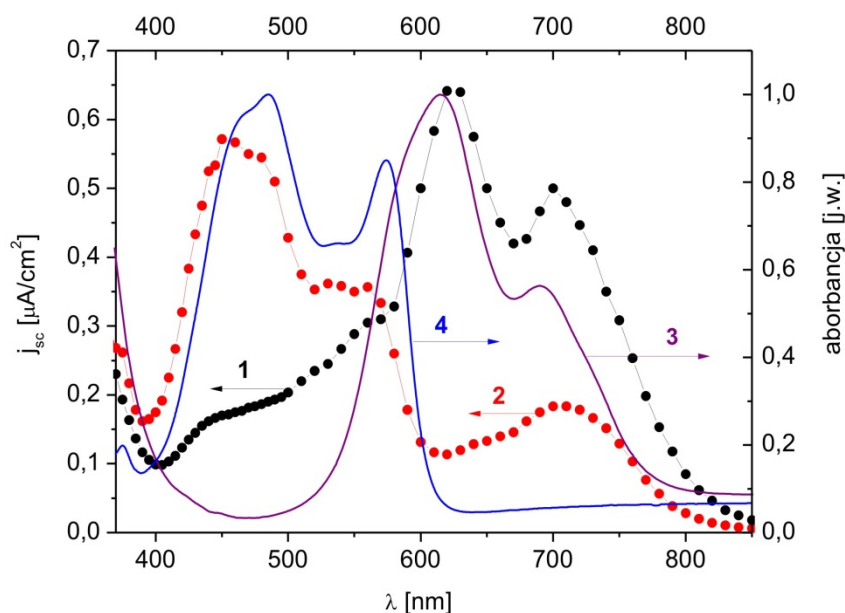
Ogniwo zostało wytworzone metodą próżniowego naporowania kolejnych warstw na podłoże szklane częściowo pokryte tlenkiem indowo-cynowym (ITO). Tą drogą wytworzona została struktura o następującej kolejności warstw ITO/CuPc/MePTCDI/Ag. Grubości warstw organicznych, tj. ftalocyjaniny miedzi (CuPc) oraz barwnika perylenowego (MePTCDI - N,N'-dimetyloperylene-3,4,9,10-bis(dikarboksyloimid)), wynosiły 80 nm, a grubość elektrody srebrnej 40 nm. Strukturę chemiczną tych związków przedstawia rysunek 3. Więcej informacji o wytworzeniu próbek, własnościach użytych materiałów organicznych i metodyce pomiarów, zawiera praca [10].



Rys. 3. Budowa chemiczna cząsteczki barwnika perylenowego MePTCDI oraz cząsteczki ftalocyjaniny miedzi CuPc

Rysunek 4 przedstawia zależności gęstości prądu zwarcia od długości fali padającego promieniowania $j_{sc}(\lambda)$ dla układu oświetlonego od strony ITO (1) i od strony Ag (2) oraz znormalizowane widma absorpcji warstw CuPc (3) i MePTCDI (4). W pomia-

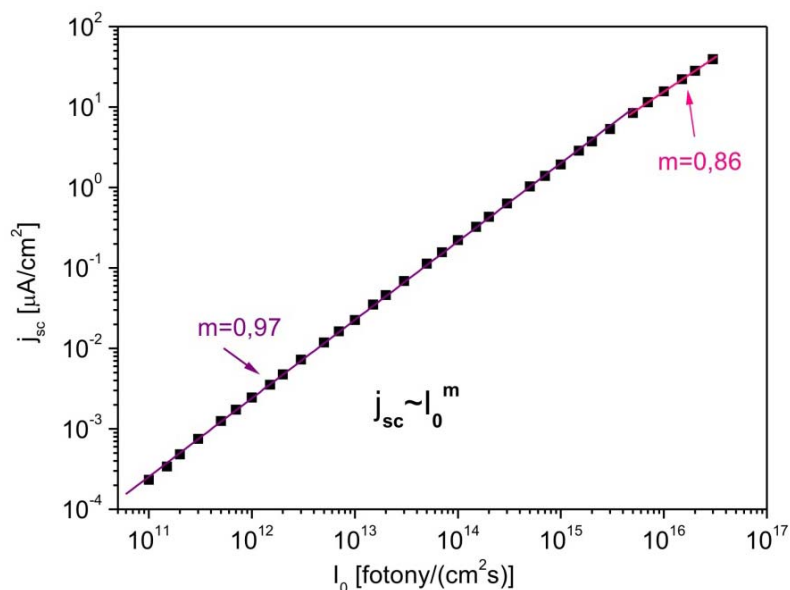
rach wartości $j_{sc}(\lambda)$ uwzględniono transmisję elektrod. Przebieg obydwu zależności wyraźnie dowodzi, że obszarem, w którym następuje fotogeneracja nośników ładunku, jest interpowierzchnia CuPc/MePTCDI. Nośniki ładunku powstają w wyniku dysocjacji ekscytonów na tej interpowierzchni, a ich ilość uwarunkowana jest transmisją światła przez warstwę organiczną, do której wnika światło po przejściu przez elektrodę oświetloną [3, 4]. Różnice w położeniu maksimów w widmie absorpcji i widmie $j_{sc}(\lambda)$ wynikają ze skończonej wartości długości drogi dyfuzji ekscytonów. W przypadku heterozłącza CuPc/MePTCDI, układ poziomów energetycznych HOMO i LUMO materiałów organicznych umożliwia wydajną dysocjację ekscytonów polegającą na przejściu wzbudzonego elektronu do MePTCDI, podczas gdy dziura pozostaje w CuPc. Dlatego CuPc jest donorem elektronów, a MePTCDI akceptorem elektronów. Swobodne nośniki ładunku wytworzone w procesie dysocjacji ekscytonu mogą się przemieszczać w stronę odpowiednich elektrod – dziura w stronę ITO, a elektron w stronę Ag.



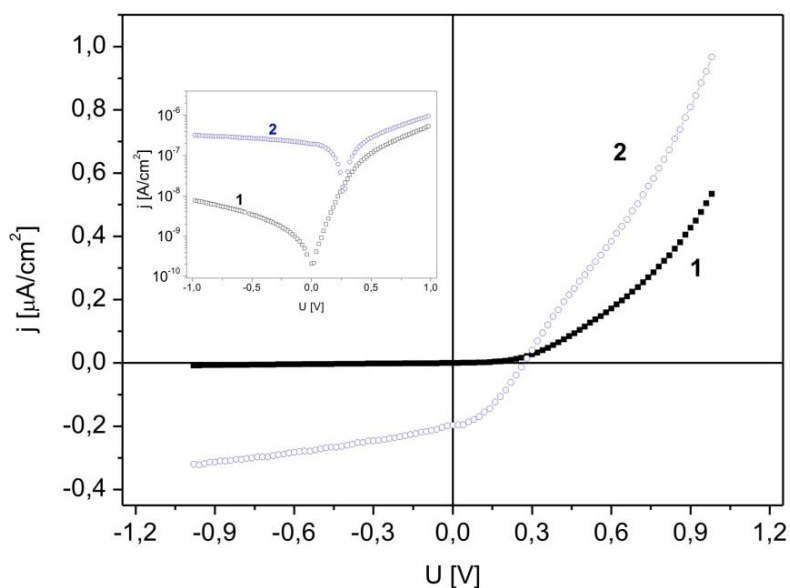
Rys. 4. Charakterystyki spektralne gęstości prądu zwarcia $j_{sc}(\lambda)$ otrzymane dla układu ITO/CuPc/MePTCDI/Ag, przy oświetleniu od strony ITO (1) i Ag (2). Widmo absorpcji pojedynczych warstw CuPc (3) i MePTCDI (4)

Na rysunku 5 przedstawiona jest zależność gęstości prądu zwarcia w omawianym układzie od natężenia światła I_0 , przy długości fali $\lambda = 700$ nm (jest to obszar absorpcji CuPc). Jak widać, w zakresie natężenia światła do $I_0 = 10^{15}$ fotonów/(cm²s) zależność ta jest prawie liniowa. Oznacza to, że w tym zakresie natężenia światła w obszarze złącza dominuje rekombinacja monomolekularna.

Dla większych natężeń światła zależność $j_{sc}(I_0)$ staje się wyraźnie podliniowa. Możemy to interpretować jako wzrost udziału rekombinacji bimolekularnej lub wygaszania ekscytonów poprzez oddziaływanie ekscyton – ekscyton lub ekscyton – nośnik ładunku.



Rys. 5. Charakterystyka natężeniowa gęstości prądu zwarcia j_{sc} otrzymana dla układu ITO/CuPc/MePTCDI/Ag przy oświetleniu od strony elektrody ITO światłem o długości fali $\lambda = 700 \text{ nm}$



Rys. 6. Charakterystyki prądowo-napięciowe otrzymane dla układu ITO/CuPc/MePTCDI/Ag: charakterystyka bez oświetlenia (1) oraz otrzymana przy oświetleniu układu światłem o długości fali $\lambda = 700 \text{ nm}$ i natężeniu $I_0 = 10^{14} \text{ foton}/(\text{cm}^2\text{s})$ przy oświetleniu od strony elektrody ITO (2). Wstawka przedstawia te charakterystyki w skali półlogarytmicznej

Rysunek 6 przedstawia charakterystyki prądowo-napięciowe układu nieoświetlonego i oświetlonego światłem monochromatycznym o długości fali $\lambda = 700 \text{ nm}$ i natężeniu $I_0 = 10^{14} \text{ fotonów}/(\text{cm}^2\text{s})$. Przyjęto, że napięcie jest dodatnie dla polaryzacji +ITO/-Ag.

Widać, że dla układu nieoświetlonego charakterystyka prądowo-napięciowa silnie zależy od polaryzacji. Przykładowo, stosunek gęstości prądów dla różnych polaryzacji wynosi ok. 70 przy napięciu $U = \pm 1$ V. Dla polaryzacji zaporowej (-ITO/+Ag) prąd jest wynikiem termicznej generacji nośników ładunku w heterozłączu CuPc/MePTCDI. Dla kierunku przewodzenia (+ITO/-Ag) przez układ płynie prąd nośników ładunku wstrzykniętych z elektrod (dziur z ITO i elektronów z Ag), które rekombinują w heterozłączu. W przypadku układu oświetlonego obserwujemy dodatkowo proces fotogeneracji nośników poprzez dysocjację ekscytonów na interpowierzchni CuPc/MePTCDI. Dla polaryzacji zaporowej ten właśnie proces sprawia, że fotoprąd jest około 40 razy większy od prądu ciemnego (przy $U = -1$ V). Dla układu spolaryzowanego w kierunku przewodzenia charakterystyka fotoprądu przecina charakterystykę prądu ciemnego przy napięciu nieco większym od napięcia obwodu otwartego, a dla $U = 1$ V fotoprąd jest ok. dwukrotnie większy od prądu ciemnego. Efekt ten może być związany z fotogeneracją nośników poprzez dysocjację ekscytonów na złączu CuPc/MePTCDI. W tym przypadku elektrony powinny przemieszczać się przez warstwę CuPc w stronę elektrody ITO, a dziury mogą rekombinować przy interpowierzchni CuPc/MePTCDI z elektronami docierającymi od strony elektrody Ag. Istnieją także inne możliwe wyjaśnienia tego efektu. Może on być spowodowany obecnością procesu ekscytonowego uwalniania spulapkowanych dziur w warstwie CuPc lub procesu dysocjacji ekscytonów przy elektrodzie ITO i iniekcji dziur do CuPc.

Przedstawione wyżej wyniki badań układu ftalocyjanina miedzi/barwnik perylenowy pozwalają zidentyfikować procesy fizyczne, które determinują zjawisko fotowoltaiczne w tym układzie. Jednak otrzymana wartość wydajności konwersji mocy wynosząca ok. 0,1% (światło monochromatyczne, oświetlenie przez ITO) wskazuje, że układ ten nie jest dobrym ogniwem fotowoltaicznym. Głównymi przyczynami tak małej wydajności jest degradacja zjawiska fotowoltaicznego występująca w układzie badanym w powietrzu oraz nieoptymalizowana pod względem grubości warstw struktura układu. Poprawę wyników można także uzyskać, wprowadzając odpowiednie przyelektrodowe warstwy buforowe [10].

4. WNIOSKI

W pracy omówiono fizyczne podstawy funkcjonowania organicznych ogniw jedno- i dwuwarstwowych. Przedstawiono własne wyniki badań układu dwuwarstwowego ftalocyjanina miedzi/barwnik perylenowy. Układ ten wykazuje wyraźny efekt fotowoltaiczny związany z dysocjacją ekscytonów na granicy dwóch materiałów organicznych, ale w celu uzyskania lepszej wydajności konwersji mocy należy przeprowadzić optymalizację jego architektury.

Podziękowania

Praca częściowo finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu NN515499040.

LITERATURA

1. Ghosh A.K., Morel D.L., Feng T., Shaw R.F., Rowe C.A.: Photovoltaic and rectification properties of AL/Mg phthalocyanine/Ag Schottky-barrier cells. *J. Appl. Phys.*, 45, 230, 1974.
2. Chamberlain G.A.: Organic solar cells: A review. *Solar Cells*, 8, 47, 1983.
3. Tang C.W.: Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48, 183, 1986.
4. Hoppe H. Sariciftci N.S.: Organic solar cells: An overview. *J. Mater. Res.*, 19, 1924, 2004.
5. Pope M., Swenberg C.E.: *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press, 1999.
6. Hosel M., Angmo D., Krebs F. C.: Organic solar cells., str. 473, *Handbook of organic materials for optical and (opto)electronic devices*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, 2013.
7. Yella A., Grätzel M. et al.: Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science*, vol. 334, 2011.
8. Godlewski J., Obarowska M., "Optical, photoluminescent and electroluminescent properties of organic materials", str. 245, *Handbook of organic materials for optical and optoelectronic devices, Properties and applications*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, 2013.
9. Godlewski J.: *Wstęp do elektroniki molekularnej*. Politechnika Gdańska, Gdańsk 2008.
10. Signerski R., Jarosz G.: Effect of buffer layers on performance of organic photovoltaic devices based on copper phthalocyanine-perylene dye heterojunction. *Opto-electron. Review*, 19, 2011.

Rękopis dostarczono dnia 12.03.2014 r.

SINGLE AND DOUBLE-LAYER ORGANIC SOLAR CELLS

Jan GODLEWSKI, Ryszard SIGNERSKI,
Grażyna JAROSZ, Małgorzata OBAROWSKA, Justyna SZOSTAK

ABSTRACT *This article explains operational principles of organic solar cells for one-layer and bilayer planar devices. A short description of processes leading to photogeneration of free charge carriers, with special emphasis on exciton diffusion to a junction of two materials followed by exciton dissociation at this junction is given. Basic equations for photovoltage obtained for one- and bilayer devices are presented. Moreover, chosen results of research run by our group for bilayer planar solar cells are shown.*

Keywords: *photovoltaics, organic materials*



Profesor Jan GODLEWSKI – wieloletni pracownik Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej. Kierownik zespołu badawczego Katedry Fizyki Zjawisk Elektronowych, zajmującego się badaniem zjawisk przewodnictwa i fotoprzewodnictwa oraz procesów pułapkowania i uwalniania nośników ładunku w materiałach molekularnych. Autor i współautor kilkudziesięciu publikacji z listy filadelfijskiej, licznych monografii i skryptów, dwóch patentów oraz wielu artykułów popularnonaukowych.