

Солнечные элементы на основе полимерных и композитных (органика-неорганика) материалов

В обзоре дается краткое описание современного состояния дел в области разработки и свойств солнечных элементов на основе полимерных и гибридных (органика-неорганика) материалов. Проведен анализ принципов работы, способов характеристики и путей повышения эффективности, полимерных и гибридных солнечных элементов. Показано, что полимерные тандемные солнечные элементы являются перспективным направлением развития работ в этой области. Обсуждаются перспективные технологии изготовления гибких солнечных элементов.

Ключевые слова: проводящие полимеры, композиты органика-неорганика, тандемные полимерные солнечные элементы.



А. Н. Алешин,
 д. ф.-м. н., профессор, Федеральное
 государственное бюджетное учреждение
 науки Физико-технический институт
 им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
 e-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

Введение

Современный мир сталкивается со все возрастающими проблемами в области энергетики. Растущая потребность человечества в энергии требует создания возобновляемых, надежных, недорогих и мобильных источников энергии. Наряду с поиском решений этой проблемы в областях традиционной, ядерной, гидро-, ветряной энергетики, получение энергии от солнечного света привлекает все большее внимание. Солнце, излучающее 174000 ТВт падающей мощности, из которых 95700 ТВт достигает поверхности Земли [1], является кандидатом номер один для выработки 71 ТВт электроэнергии, необходимых для потребления в мире уже в 2050 г. Если, как показано на рис. 1, а, доля электроэнергии, полученной в мире за счет излучения

солнца в 2002 г. не превышала 1% от всей вырабатываемой в мире энергии, а ее себестоимость была в 3–4 раза больше, чем в случае традиционных источников энергии, то, согласно прогнозу компании Шелл, представленном на рис. 1, б в ближайшие годы ожидается существенный рост доли солнечной энергетики и ее удешевление.

Солнечная энергия является особенно привлекательным источником энергии так как она может быть преобразована в электричество с помощью различных фотоэлектрических приборов — солнечных элементов (СЭ) — за счет использования «фотоэлектрического эффекта». Преобразование солнечной энергии с помощью солнечных элементов имеет ряд важных преимуществ, к которым относятся: 1) прямое преобразование энергии фотонов в электричество; 2) разнообразие

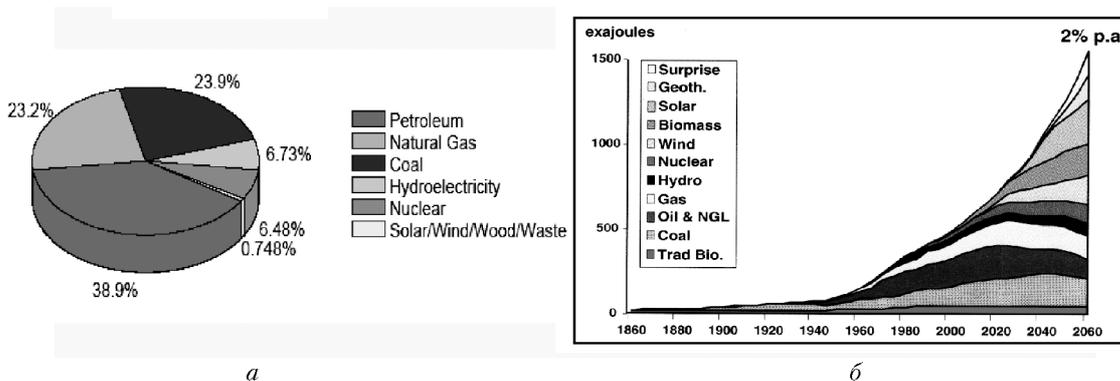
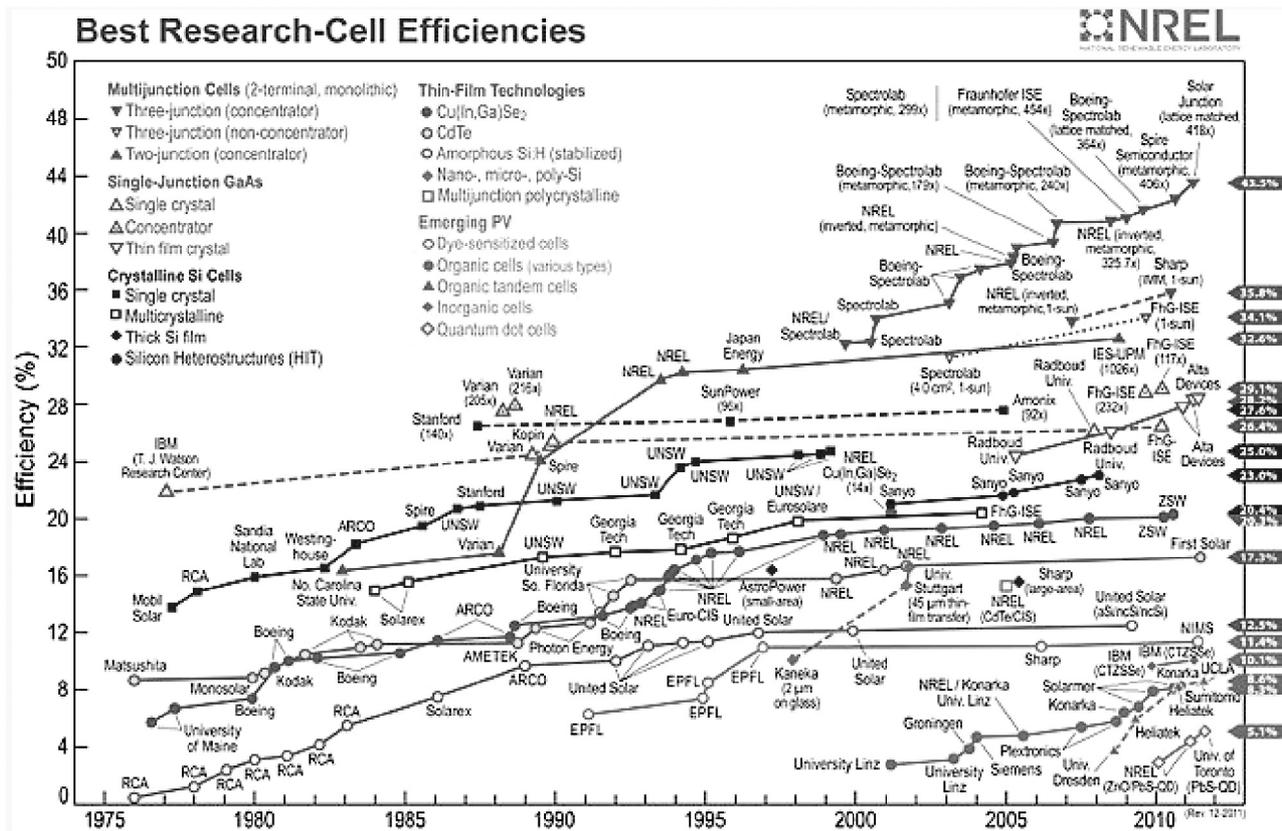
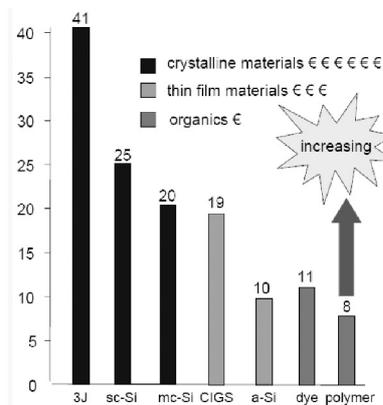


Рис. 1.

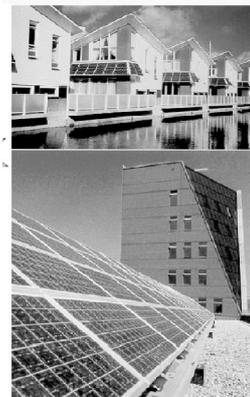
а — доля солнечной энергии в общем объеме электроэнергии, вырабатываемой в мире в 2002 г.;
 б — прогноз компании Шелл по структуре электроэнергии до 2060 г.



a



б



в

Рис. 2.

а – тенденция развития различных видов СЭ и их эффективности; б – сравнение себестоимости энергии вырабатываемой различными видами СЭ; в – пример применения СЭ.

Источник: National Renewable Laboratory, USA

элементной базы для создания СЭ; 3) возможность создания модульных систем различной мощности и ряд других. Теоретический предел эффективности СЭ, определяемый только термодинамическими потерями, может достигать ~ 85% [2]. В реальности максимальная эффективность СЭ в настоящее время получена для неорганических тандемных, многокаскадных СЭ на основе соединений АЗВ5 (GaAs, AlGaAs, AlGaInAs и др.), которая уже достигает 42% [3]. Наиболее распространенные в настоящее время СЭ на основе кремния (Si) впервые были разработаны в 1953 г. Чапином и др. [4]. В результате интенсивного развития Si СЭ удалось достичь довольно высокой эффективности – порядка 25% [5]. Однако, дорогой, требующий боль-

ших затрат времени и энергии, процесс производства монокристаллических GaAs и Si СЭ побуждает искать альтернативные полупроводниковые материалы для СЭ. Так, СЭ на основе аморфного Si, теллурида кадмия (CdTe) и сплава медь-индий-галлий-селен (CIGS) требуют меньших затрат энергии на производство, но их максимальная эффективность ниже, по сравнению с монокристаллическим кремнием, и составляет величины ~ 9,5, 16,7 и 19,4%, соответственно [5]. Тенденция развития различных видов СЭ и их эффективности, а также сравнение себестоимости энергии вырабатываемой различными видами СЭ приведены на рис. 2. В последние годы в связи с резким подорожанием энергоносителей, а также в связи с прогрессом в обла-

сти альтернативной энергетики, наметились подходы к относительному удешевлению технологии СЭ. В первую очередь, они связаны с прогрессом в области химии полимеров и в области нанотехнологий. Создание технологии полимерных и композитных СЭ стало в последнее время одним из приоритетных и востребованных мировых направлений развития современной органической электроники. Перспективы СЭ на основе органических материалов обусловлены низкой себестоимостью их массового производства, которая базируется на стандартных тонкопленочных и литографических технологиях. Такая комбинация обеспечивает низкие затраты и высокую надежность производства.

1. Полимерные солнечные элементы

Органические материалы с полупроводниковыми свойствами стали в последнее десятилетие областью интенсивных исследований, направленных на разработку различных элементов органической электроники, таких как полевые транзисторы, светоизлучающие диоды, солнечные элементы и ячейки памяти. С момента открытия Х. Ширакавой, А. МакДиармидом и А. Хигером в 1977 г. способности полиацетилена к легированию (допированию) вплоть до металлического уровня проводимости [6], π -сопряженные полимеры

рассматриваются как реальная альтернатива для неорганических полупроводников, в том числе в области СЭ. Однако реальный прогресс в этом направлении стал возможен только с середины 1990-х гг., после разработки проводящих сопряженных полимеров последнего поколения, применяемых для производства современных полимерных светодиодов и полевых транзисторов. Привлекают внимание прекрасные механические свойства полимеров, их способность к переработке, многообразие их форм и производных, а также высокий коэффициент поглощения в оптическом диапазоне, что допускает использование их в виде ультратонких (несколько сотен нанометров) пленок, нанесенных из растворов при обычном давлении на гибкие подложки неограниченной площади, что позволяет изготавливать полимерные СЭ используя дешевые методы массового производства, такие как струйная печать и штамповка [7].

Несмотря на очевидные преимущества полимеров, коммерциализация полимерных СЭ находится в настоящее время в начальной стадии. Достигнутый в последнее время прогресс в эффективности преобразования энергии в лабораторных образцах полимерных СЭ ~ 6–7% [8, 9] открывает путь к достижению уровня эффективности полимерных СЭ ~ 10–11%, которую, согласно прогнозам, можно будет получить на однослойных СЭ [10, 11]. Такие значения эффективности

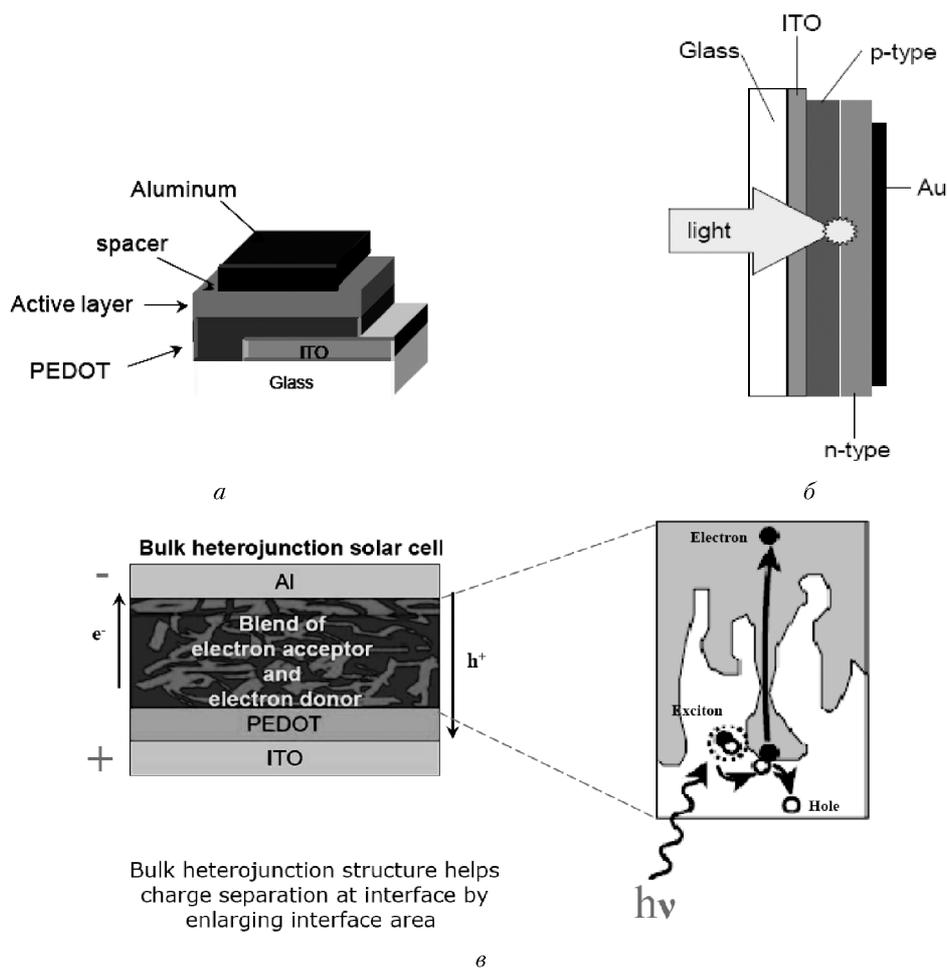


Рис. 3. Структура типичного СЭ:
а – полимерного, б – двухслойного, в – на основе объемного гетероперехода

будут достаточны для успешной коммерциализации СЭ на основе полупроводниковых полимеров.

На рис. 3 показано строение типичного полимерного СЭ. Как видно из рис. 3, в полимерных СЭ активный слой прибора расположен между двумя слоями проводящих электродов, один из которых должен быть прозрачным для входящего света. Разработаны полимерные СЭ, где в качестве рабочего слоя используются как пленка чистого полимера, так и двуслойные СЭ, а также композитные — полимер-фуллерен (полимер-наночастицы). Последняя технология является наиболее перспективной, так как совмещает в себе преимущества трехмерной технологии полимерной матрицы и нанотехнологии неорганических наночастиц (размером около 10 нм) и фуллеренов. В качестве полимерной матрицы в полимерных СЭ наиболее успешно используются синтезированные в последние годы производные фениленвинилена, тиофена и др. Ключевой частью конструкции СЭ является активный слой, состоящий из поглощающего свет полимера или его композита — смеси с полупроводниковыми наночастицами или производными фуллерена. Активный слой располагается между проводящими электродами на основе алюминия или кальция и на основе производных тиофена (PEDOT:PSS) для инжекции соответственно электронов и дырок в рабочую область. Освещение такого элемента солнечным светом осуществляется со стороны прозрачной стеклянной или полимерной подложки. Излучение поглощается в рабочем полимерном или композитном слое, генерируя электронно-дырочные пары, которые затем распадаются на электроны и дырки, собираемые на обоих электродах.

Фотоэлектрический эффект, лежащий в основе работы СЭ, заключается в генерации носителей тока — электронов и дырок — в полупроводниковых материалах при облучении их светом. Природа относительно низкой эффективности полимерных СЭ по сравнению с их неорганическими аналогами кроется в различном механизме фотогенерации свободных носителей заряда в таких структурах (рис. 4). [12]. При освещении неорганических полупроводников фотонами с энергией больше ширины запрещенной зоны (E_g), т. е. разности энергий между валентной зоной и зоной проводимости, генерируются свободные носители заряда (электроны и дырки), которые затем разделяются на $p-n$ -переходе СЭ. Поглощенные фотоны теряют избыточную

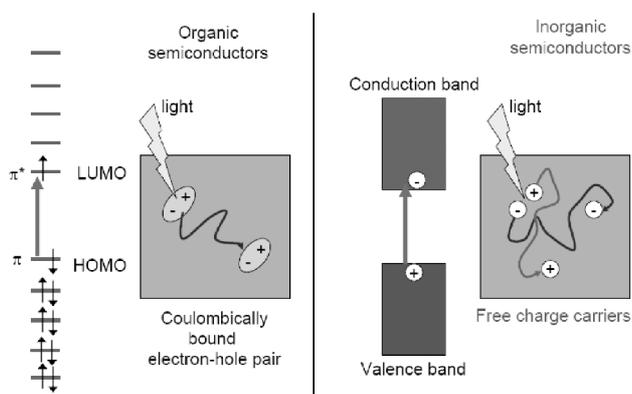


Рис. 4. Механизм фотогенерации свободных носителей заряда в органических и неорганических полупроводниках

энергию ($E_{ph} - E_g$) при термализации, тогда как поглощения низкоэнергетических фотонов с $E_{ph} < E_g$ не происходит. Как показано на рис. 5 в органических полупроводниках, в результате поглощения фотонов происходит возбуждение электронов с высших занятых молекулярных орбиталей (НОМО) на низшие незанятые молекулярные орбитали (LUMO) (рис. 5, этап 1). Важным отличием механизмов фотогенерации в неорганических и органических материалах является то, что в неорганических СЭ при фотовозбуждении в объеме материала образуются свободные носители заряда, тогда как в органических СЭ в результате их относительно низкой диэлектрической постоянной таких материалов образуются связанные кулоновским взаимодействием электрон-дырочные пары — экситоны (рис. 5, этап 1, 2). Для получения свободных зарядов необходима дополнительная энергия диссоциации экситонов (энергия связи), которая для различных органических полупроводников составляет 0,2–1,0 эВ. Генерация зарядов за счет диссоциации экситонов может быть реализована на границе двух органических полупроводников (донорном и акцепторном) т. е. на гетеропереходе. Концепция планарного двуслойного гетероперехода, состоящего из двух органических материалов со смещенными уровнями энергии для реализации процесса диссоциации экситона на свободные заряды была впервые продемонстрирована Тангом в 1986 г. [13]. Благодаря смещению энергетических уровней между соответствующими орбиталями, орга-

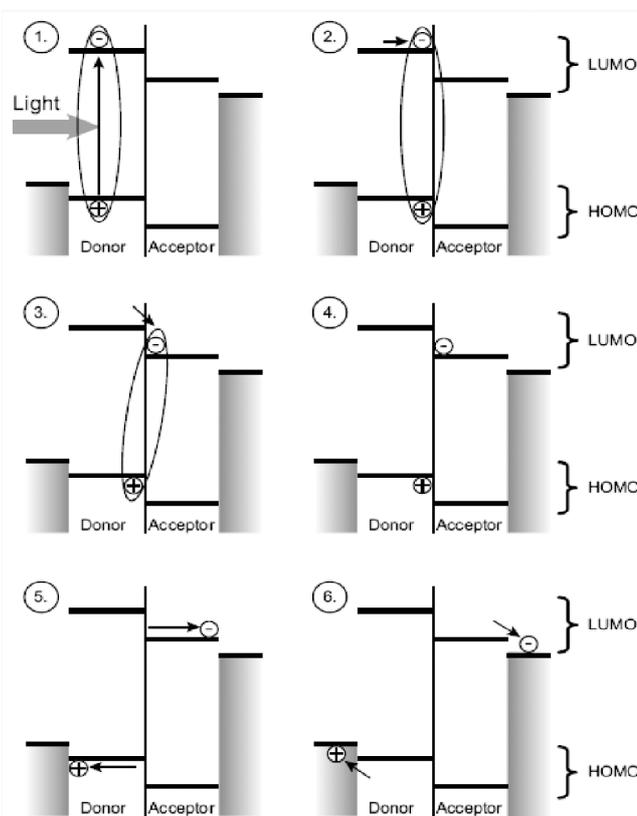


Рис. 5. Фотогенерации носителей заряда органических СЭ на основе двуслойного гетероперехода: 1 — поглощение фотона с образованием экситона; 2 — диффузия экситона; 3 — перенос заряда; 4 — разделение заряда; 5 — транспорт носителей заряда; 6 — сбор заряда

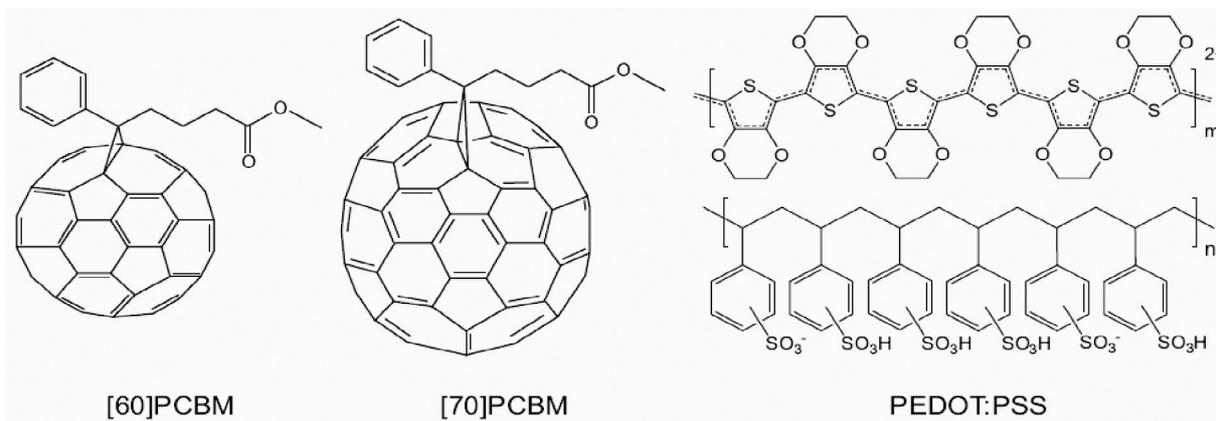


Рис. 6. Структура наиболее часто используемых в СЭ акцепторных материалов: [60]PCBM, [70]PCBM и для полимерных дырочных транспортных слоев — PEDOT:PSS

нические материалы могут работать в качестве доноров или акцепторов электронов. На донорно-акцепторном интерфейсе происходит процесс переноса заряда, что приводит к появлению дырок в материале с низким потенциалом ионизации (донор) и электронов в материале с высоким сродством к электрону (акцептор) (рис. 5, этап 3). Эти носители по-прежнему связаны кулоновским взаимодействием, но могут быть разделены внутренним электрическим полем (или встроенным потенциалом) СЭ, который создается в связи с разницей в работе выхода двух разных электродов в сэндвич конфигурации органических гетеропереходов

(рис. 5, этап 4). Дырки (электроны) двигаются через донорный (акцепторный) материал к электродам с высокой (низкой) работой выхода (рис. 5, этап 5). Характерное расстояние, проходимое экситоном за время его жизни, т. е. длина диффузии, в органических полупроводниках ограничиваются расстояниями примерно 10 нм вследствие их малого времени жизни и низкой подвижности [14]. Следовательно, вклад в фототок могут обеспечить только фотоны, поглощенные на характерной длине диффузии экситонов вблизи плоскости гетероперехода, которые смогут эффективно двигаться по направлению к интерфейсу,

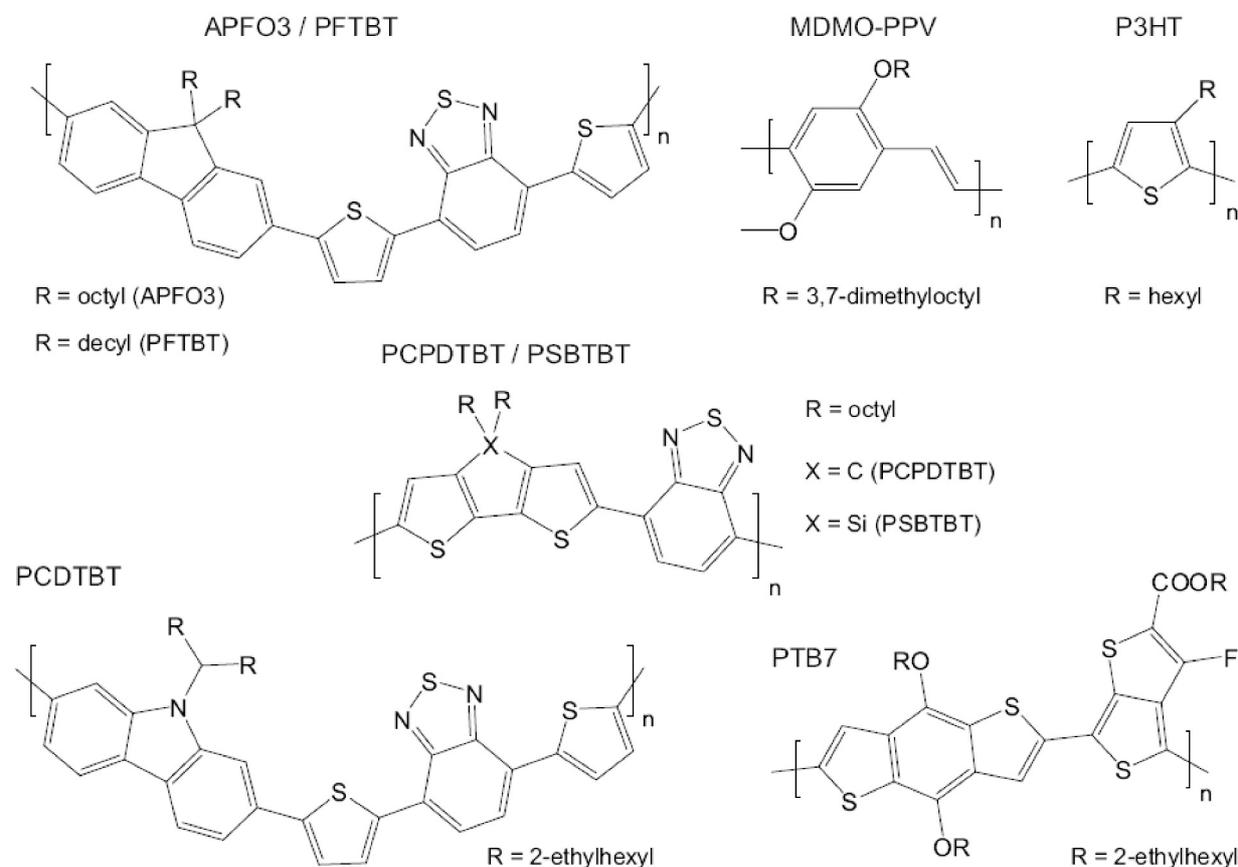


Рис. 7. Структура молекул наиболее известных широкозонных (P3HT, MDMO-PPV, APFO3 и PFTBT) и узкозонных (PCPDTBT, PSBTBT, PCDTBT и PTB7) полимеров, которые эффективно используются в активных слоях полимерных СЭ

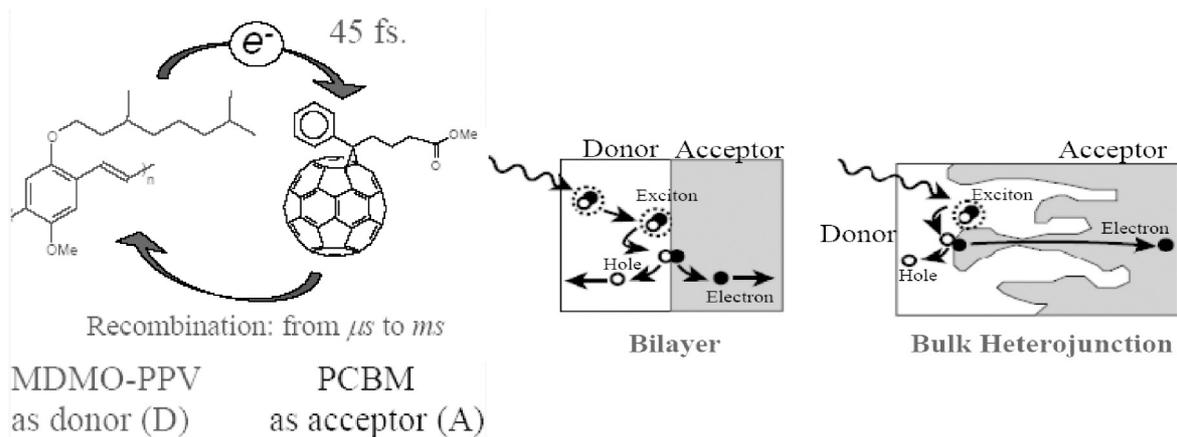


Рис. 8. Фотоиндуцированный перенос заряда в полимерных СЭ

обеспечивая тем самым генерацию носителей заряда (рис. 5, этап 2). На практике в двуслойных органических СЭ только малая часть (менее 10%) поглощенных фотонов может дать вклад в фототок.

Важным шагом в повышении эффективности органических СЭ стала впервые представленная в 1995 г. концепция объемного гетероперехода, реализованная путем смешивания донорного и акцепторного материалов и основанная на фундаментальном свойстве полимерных материалов — стремлении к фазовому разделению на нанометровом уровне (СЭ на основе объемного гетероперехода) [15, 16]. Как видно из схемы СЭ на основе объемного гетероперехода, показанной на рис. 3, в, пронизывающий весь объем материала донорно-акцепторный интерфейс обеспечивает эффективную диссоциацию экситонов, а также пути транспорта электронов и дырок к электродам [17, 18]. Наиболее эффективными акцепторными материалами для использования в полимерных СЭ на основе объемного гетероперехода являются растворимые производные фуллеренов: (6,6)-phenyl-C61-butyrac acid methyl ester ([60] PCBM) и (6,6)-phenyl-C71-butyrac acid methyl ester ([70] PCBM) (рис. 6). Смешанные с растворимыми π -сопряженными полупроводниковыми полимерами, структура молекул которых показана на рис. 7, [60]PCBM или [70]PCBM формируют активный слой полимерного СЭ с объемным гетеропереходом (рис. 3, в и рис. 8). Для сбора зарядов из активного слоя СЭ применяются два электрода — верхний и нижний (рис. 5, этап 6) с высокой и низкой работой выхода — для сбора дырок и электронов соответственно.

В типичных полимерных СЭ в качестве прозрачного электрода с высокой работой выхода в качестве дырочного электрода часто используется слой оксида индия и олова (ITO), нанесенный на стекло или гибкую полимерную подложку. Дополнительно ITO покрывается слоем проводящего полимера, служащего для транспорта дырок — poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) (рис. 6), а также для сглаживания поверхности ITO и предотвращения шунтов в результате неровностей поверхности, и для повышения эффективности сбора дырок из-за лучшего согласования уровней энергии между работой выхода электрода и НОМО-уровня донорного полимера. На

противоположную сторону активного слоя наносится металлический электрод с низкой работой выхода. В общем случае — это Al электрод, который может быть дополнительно модифицирован нанесением под него тонкого слоя (~ 1 нм) LiF, который повышает эффективность светодиодов и СЭ [19].

2. Характеризация солнечных элементов

Эффективность СЭ рассчитывается путем измерения отношения мощности падающего излучения от калиброванного имитатора солнечного света AM 1.5G (1000 Вт/м²), спектр которого показан на рис. 9, а, к мощности ответного электрического сигнала СЭ, оцениваемого из их вольт-амперных характеристик (ВАХ) при освещении (рис. 9, б). Термин AM1.5G (air mass coefficient) определяется как отношение оптического пути, проходимого солнечным излучением сквозь Земную атмосферу под углом 48,2° (1,5) к оптическому пути света падающего перпендикулярно к поверхности Земли. Плотность мощности в точке максимального отбора мощности — (P_{MPP}) определяется тремя параметрами: плотностью тока короткого замыкания (J_{sc}), напряжением разомкнутой цепи (V_{oc}), и коэффициентом заполнения (FF):

$$P_{MPP} = J_{sc} V_{oc} FF. \quad (1)$$

FF определяется электрическим сопротивлением СЭ и указывает на эффективность процесса сбора носителей заряда, что зависит от величины токов утечки в приборе. FF может быть рассчитана как отношение P_{MPP} к теоретически максимальной плотности мощности (P_{max}):

$$FF = P_{MPP}/P_{max} = (J_{MPP} V_{MPP})/(J_{sc} V_{oc}). \quad (2)$$

Эффективность преобразования энергии СЭ определяется соотношением P_{MPP} к плотности мощности падающего света (P_{inc}):

$$\eta = P_{MPP}/P_{inc}. \quad (3)$$

Спектральный ответ (J_{sc} (SR)) является мерой внешнего квантового выхода (EQE) СЭ — это доля

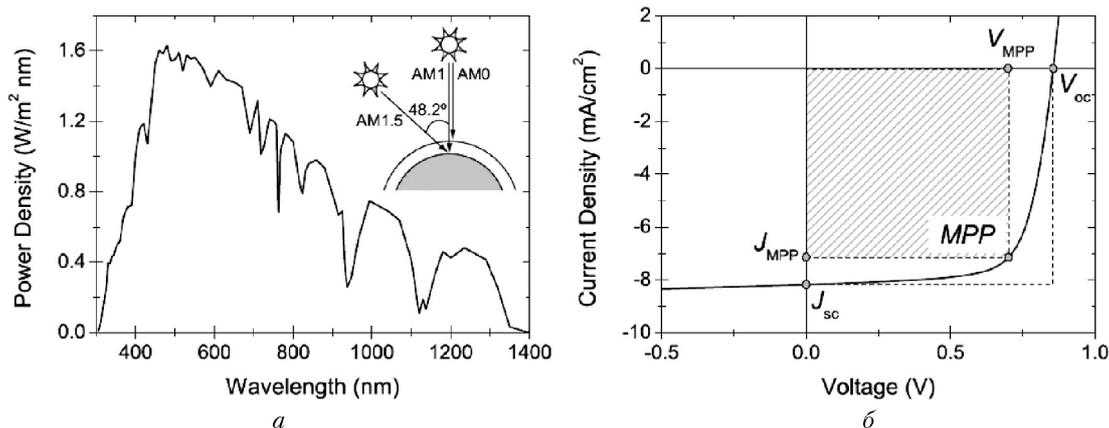


Рис. 9.

а – распределение мощности солнечного излучения AM1.5G. Вставка показывает угол падения солнечного излучения; *б* – типичные ВАХ СЭ, отмечены плотность тока короткого замыкания (J_{sc}), напряжение разомкнутой цепи (V_{oc}) и точка максимальной отбираемой мощности (MPP) при соответствующих плотности тока (J_{MPP}) и напряжении (V_{MPP})

падающих фотонов при определенной длине волны λ , которые конвертируются в электроны, протекающие через внешнюю цепь СЭ при коротком замыкании. Из спектрального ответа, можно оценить J_{sc} при освещении AM1.5G – из величины плотности мощности солнечного спектра (P_{sun}):

$$J_{sc} (SR) = \int EQE(\lambda) P_{sun}(\lambda) (e\lambda)/(hc) d\lambda, \quad (4)$$

где e – заряд электрона, h – постоянная Планка и c – скорость света.

Точное определение эффективности органических СЭ является одним из важнейших направлений современных исследований [20]. Первым важным параметром для точности таких измерений является вид спектра и интенсивность имитатора солнечного света используемого для моделирования AM1.5G солнечного излучения. Различия в этих спектрах приводит расхождению между J_{sc} , полученным из ВАХ при освещении СЭ имитатором солнечного излучения и J_{sc} , полученным из спектральной чувствительности после учета спада спектральной характеристики AM1.5G [21]. Подробное описание методики точного определения эффективности СЭ представлено в работе Кроона с соавт. [22]. Для органических СЭ достаточно трудно изготовить стабильный эталонный СЭ, поэтому спектральный отклик калиброванного эталонного СЭ отличается от спектрального отклика тестируемого СЭ, что требует введения поправочного коэффициента. Вторым важным параметром необходимым для точного определения плотности тока проходящего через СЭ является площадь его активной области. Как правило, она определяется как площадь перекрытия между верхним и нижним электродами с высокой и низкой работой выхода соответственно. Существенная ошибка может возникнуть в результате теневых эффектов при испарении верхнего электрода в результате чего снижается точность определения площади электрода [23]. Другим нежелательным фактором является проявление краевых эффектов. Высокая проводимость некоторых видов растворов PEDOT:PSS приводит

к возникновению паразитных токов и тем самым к переоценке эффективности СЭ [24]. Ток, генерируемый в пленке PEDOT:PSS в области интерфейса вносит свой вклад в ток СЭ, что приводит к завышению суммарной плотности тока. Величина этого вклада зависит от величины проводимости PEDOT:PSS. Для предотвращения этой ошибки при характеристике СЭ необходимо, чтобы освещаемая площадь СЭ должна быть равна площади его активной области, что достигается применением антиотражающих материалов на границах областей.

3. Тандемные солнечные элементы

Из-за высокого коэффициента поглощения сопряженных полимеров по сравнению с фуллеренами, эффективность полимерных СЭ зависит от ширины запрещенной зоны донорного полимера ($E_{g,donor}$). Варьирование величины $E_{g,donor}$ оказывает влияние на величину J_{sc} (отрицательное) и V_{oc} (положительное). Применение полимеров с узкой E_g позволяет более эффективно поглощать фотоны и, следовательно, повышать J_{sc} , в то же время полимеры с широкой E_g обеспечивают высокие значения V_{oc} [25]:

$$eV_{oc} \leq \min(E_{g,donor}; E_{g,acceptor}) - 0,6 eV. \quad (5)$$

При этом фотоны с энергией меньше, чем $E_{g,donor}$ не поглощаются, тогда как фотоны с энергией больше E_g теряет свою избыточную энергию при термализации (рис. 10, а). Такая взаимосвязь между J_{sc} и V_{oc} ограничивает теоретическую эффективность СЭ с одиночной активной областью значениями – 30%, для СЭ с оптимальным $E_g \sim 1,1$ эВ [26]. Термодинамические потери могут быть уменьшены при использовании тандемной структуры – нескольких отдельных подъячеек СЭ, которые поглощают и преобразуют в электрический ток излучение различных частей солнечного спектра. В тандемных СЭ потери связанные с термализацией фотонов с высокой энергией заметно снижаются путем их преобразования в последовательном СЭ с

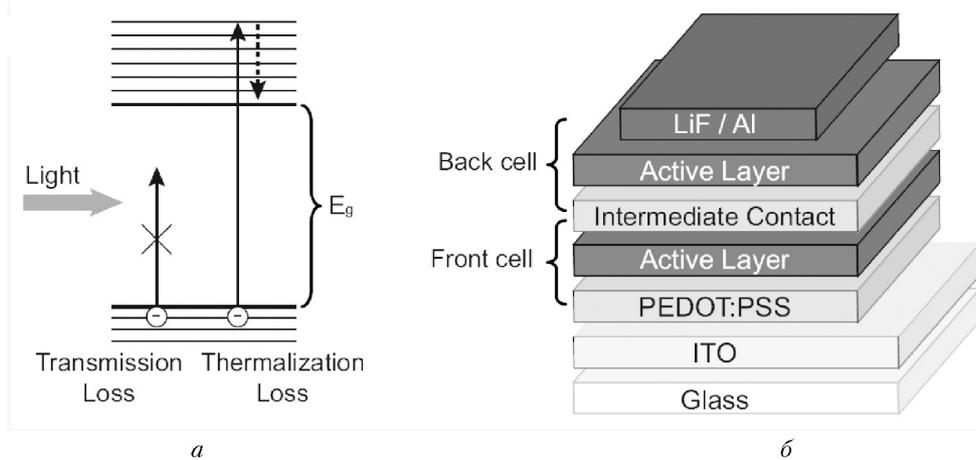


Рис. 10.

а – термодинамические потери, связанные с поглощением; *б* – структура типичного тандемного полимерного СЭ

более широким $E_{g,donor}$, тогда как потери, связанные с переносом, снижаются за счет поглощения низко энергетичных фотонов в подъячейке с небольшим $E_{g,donor}$. Теоретический предел для таких неорганических СЭ при преобразовании неконцентрированного солнечного света повышается до ~ 42% для тандемных СЭ с $E_{gs} = 1,9$ эВ и 1,0 эВ, и до ~ 49% для тройных СЭ с $E_{gs} \sim 2,3, 1,4$ и 0,8 эВ. [27]. В случае полимерных СЭ можно ожидать сравнимое увеличение эффективности при переходе от одиночного СЭ к тандемной и тройной структурам [9, 28, 29].

Полупроводниковые полимеры являются перспективным материалом для тандемных СЭ, при этом использование полимеров с широкой и узкой запрещенной зонами позволяет создать структуру с подъячейками поглощающими в различных диапазонах солнечного спектра (рис. 10, б). СЭ на основе таких широкозонных полимеров ($E_g > 1,8$ эВ) как производные тиофена (PЗНТ [30]), фенилвинилена (MDMOPPV [31]), сочетание флуорена и дифенилбензотиадиазола (ARFOЗ [32] PFTBT [33]) в смеси с [60]PCBM широко исследовались в последнее десятилетие, при этом был достигнут КПД СЭ порядка 4%. В последние годы актуальной темой стало исследование полимеров с узкой шириной запрещенной зоны ($E_g < 1,7$ эВ) для применения их в СЭ. При этом чередование донорных и акцепторных слоев в полимерной структуре приводит к ги-

бридизации донорных и акцепторных уровней энергий, что в свою очередь приводит к уменьшению E_g . На рис 7. показаны структуры молекул полимеров, на основе которых этот подход был реализован наиболее успешно: циклопентадитиофен (PCPDTBT [34]), и дитиеносиол (PSBTBT [35]), карбазол с дитиенилбензотиадиазолом (PCDTBT [9]), бензодитиофен с тиенодиофеном (PTV7 [8]) в смеси с [70]PCBM, в результате чего были достигнуты КПД СЭ выше 5%. Последние достижения в области применения узкозонных полимеров в СЭ представлен в обзоре Кроона с соавт. [36]. Сочетание полимеров с широкой и узкой запрещенными зонами в СЭ с тандемной конфигурацией позволяет охватить видимый и ближний инфракрасный диапазоны солнечного спектра и улучшить эффективность поглощения фотонов в такой структуре.

С точки зрения практического применения пленочных полимерных СЭ наибольший интерес представляет тандемная структура, когда используются два соединенных последовательно активных слоя с разными свойствами. (рис. 10, б). По Закону Кирхгофа, через обе ячейки протекают равные токи а суммарное напряжение есть сумма напряжений вырабатываемых каждой ячейкой. Активные слои разделены между собой промежуточным контактом. Как правило, этот контакт состоит из слоя для транспорта электронов (ET), собирающего электроны от одной подъячейки

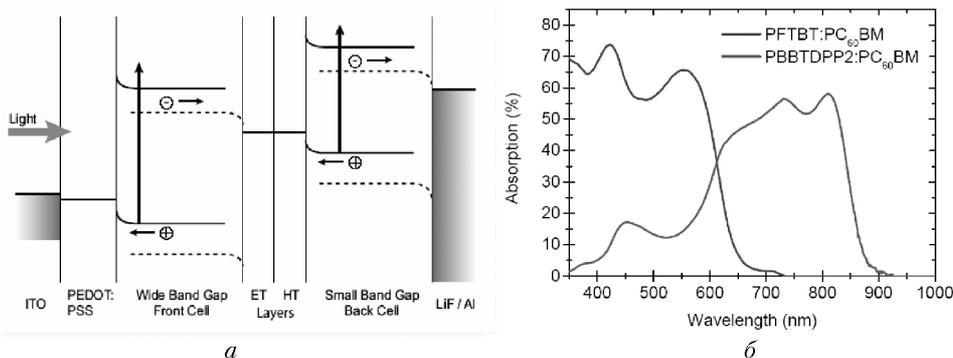


Рис. 11. Энергетическая зонная диаграмма (а) и спектры поглощения (б) полимерного тандемного СЭ при разомкнутой цепи (V_{oc})

и дырочного транспортного слоя (НТ), собирающего дырки от другой подъячейки. Чтобы избежать потери напряжения на ЕТ/НТ интерфейсе, необходимо сделать так, чтобы энергетические уровни противоположно заряженных слоев были близки. Дополнительным требованием к промежуточным контактным слоям является требование их прозрачности, а также чтобы транспортные слои предохраняли от повреждения первый активный слой при нанесении из раствора второго активного слоя tandemного СЭ. Энергетическая зонная диаграмма и спектры поглощения полимерного tandemного СЭ при разомкнутой цепи (V_{oc}) показаны на рис. 11. Энергетические уровни электронного и дырочного транспортных слоев (ЕТ и НТ) согласованы соответственно с уровнями LUMOакцептор и HOMOдонор. Изменение толщины транспортных слоев приводит к перераспределению оптического и электрического поля внутри СЭ и представляет собой дополнительный способ оптимизации свойств tandemных СЭ [37]. На интерфейсе между ЕТ и НТ слоями, электроны, извлеченные из верхнего СЭ, могут рекомбинировать с дырками, полученными из нижнего СЭ. Как в однослойных, так и в tandemных полимерных СЭ широко используются дырочные транспортные слои на основе полимеров (PEDOT:PSS [38,39]), окислов металлов (NiO [40], MoO₃ [41, 42], V₂O₅ [43], WO₃ [44], ITO [45]), а также электронные транспортные слои на основе ZnO [41, 46], TiO₂ [39, 47] и Cs₂CO₃ [48].

4. Органические и полимерные tandemные СЭ. Прогресс в области осаждаемых из раствора полимерных tandemных СЭ

Впечатляющий прогресс и достижения последних лет в области создания и исследования органических и полимерных tandemных СЭ описан в недавних обзорах

на эту актуальную тему [27, 49]. Первый органический tandemный СЭ включающий в себя две одинаковые подъячейки на основе малых молекул (Me-PTC/H₂Pc) был создан в 1990 г. [50]. В 2002 г. Якимов и Форрест продемонстрировали похожий подход в изготовлении СЭ с использованием малых молекул (CuPc/PTCBI), организованных в две, три и даже пять подъячеек [51]. В 2004 г. было достигнуто улучшение эффективности tandemных СЭ до уровня ~ 5,7% с помощью гибридного планарного объемного гетероперехода, когда смесь донорных и акцепторных молекул наносилась совместным испарением [52]. Первый tandemный СЭ, состоящий из двух полимерных подъячеек был продемонстрирован в 2005 г. путем соединения двух СЭ на основе MDMO-PPV:[60]PCBM, разделенных промежуточными слоями напыленного ITO и нанесенным методом spin cast слоем PEDOT:PSS [53]. В работе Сакаи с соавт., было применено осаждение слоя MoO₃ на слой напыленного ITO с целью разделения подъячеек СЭ: P3HT:[60]PCBM от P3HT:[70]PCBM, в результате был достигнута эффективность tandemного СЭ ~ 5,1% [45]. Был также получен тройной СЭ при соединении трех подъячеек на основе P3HT:[60]PCBM, разделенных слоями Al/MoO₃, что позволило достичь V_{oc} ~ 1,73 В [54]. Хадипур с соавт. продемонстрировали СЭ со встроенным промежуточным слоем — спейсером, сделавшим СЭ четырех контактным, что позволяет соединять последовательно или параллельно две подъячейки tandemного СЭ [37]. Изменяя толщину промежуточного слоя, можно управлять пропусканием верхней подъячейки чтобы обеспечить максимально эффективное поглощение света в нижней подъячейке tandemного СЭ. Были предложены и другие варианты параллельного соединения СЭ, например, путем объединения подъячеек с обычной и инвертированной структурой в трехэлектродной конфигурации. Сле-

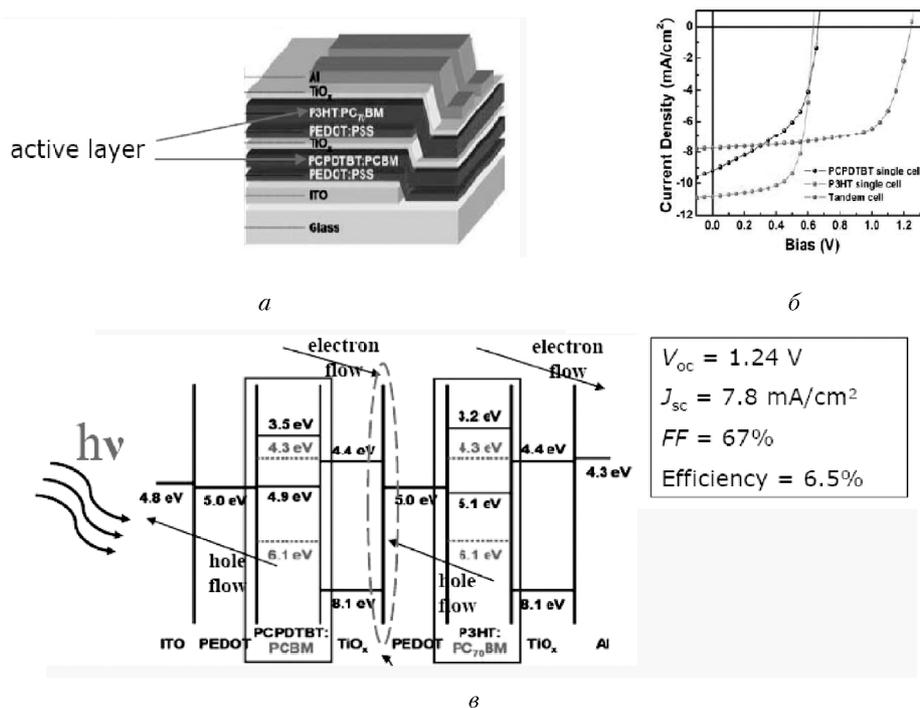


Рис. 12. Структура (а), ВАХ (б) и зонная диаграмма (в) tandemного полимерного СЭ с улучшенными характеристиками [39]

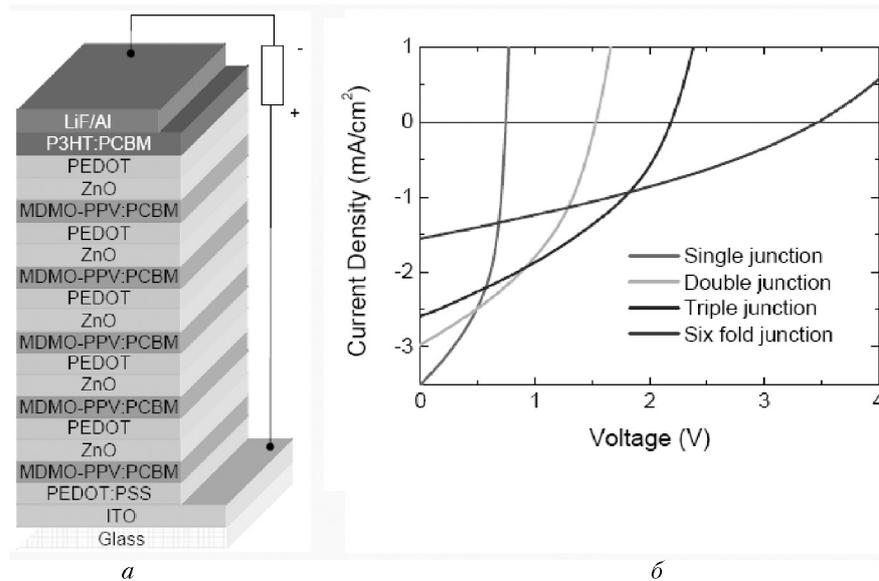


Рис. 13. Шестиэлементный СЭ (а) и его вольт-амперные характеристики (б)

дует отметить, что все перечисленные выше работы содержат такой технологический этап как напыление элементов СЭ в вакууме, что ограничивает использование этих результатов для массового производства СЭ методами печати, штамповки и «roll-to-roll».

В последние несколько лет были разработаны тандемные полимерные СЭ с улучшенными характеристиками. В 2007 г., в работе группы А. Хигера был продемонстрирован тандемный СЭ с эффективностью ~6,5% с верхней подъячейкой на основе узкозонного полимера PСPDTBT:[60]PCBM и нижней подъячейкой на основе широкозонного полимера PЗНТ:[70]PCBM [39] (рис. 12). Эти два материала перекрывают весь спектральный диапазон, характерный для солнечного излучения — вплоть до 900 нм. Две подъячейки были разделены слоем TiO_x и нанесенным методом spin cast слоем проводящего PEDOT:PSS. Дополнительный слой TiO_x был нанесен между нижней подъячейкой и отражающим электродом в качестве оптического спейсера для оптимизации процессов поглощения света в обоих активных слоях.

Как было показано в 2009 г., генерация тока в нижнем СЭ, связанная с использованием высокопроводящего PEDOT:PSS приводит к росту эффективности тандемных СЭ [55]. Аналогичный эффект был продемонстрирован на структуре состоящей из верхнего СЭ на основе широкозонного полимера PЗНТ:[70]PCBM и нижнего СЭ на основе узкозонного полимера — PСBТBT:[70]PCBM, разделенных промежуточным контактным слоем на основе TiO_2 /PEDOT:PSS. При этом для улучшения адгезии и снижения сопротивления электрического контакта перед осаждением слоя TiO_2 на поверхность верхнего элемента наносился сверхтонкий слой Al. Для выяснения влияния свойств высокопроводящих пленок PEDOT:PSS на параметры СЭ, было проведено сравнение их характеристик при использовании двух дисперсий PEDOT:PSS с различной проводимостью. Было установлено, что использование более проводящего PEDOT:PSS приводило к более высоким значениям J_{sc} и, следовательно, к

более высокой эффективности СЭ. Однако, результаты экспериментов по характеристизации тандемных СЭ с различной площадью активной области показали, что их эффективности при использовании различных дисперсий PEDOT:PSS были сходными — близкими к значению ~ 5,8%. Последние достижения в области тандемных полимерных СЭ связаны с разработкой тройных и даже шести элементных СЭ. В качестве примера на рис. 13 показана шести элементная структура СЭ и соответствующие ей вольт-амперные характеристики, полученные в 2010 г. группой Р. Янсена. При этом было достигнуто значительное увеличение V_{oc} при уменьшении J_{sc} : $V_{oc} = 3,46$ В, $J_{sc} = 1,6$ мА/см², FF = 0,32.

5. Технология гибкой печатной солнечной электроники

Как было отмечено в начале обзора, для обеспечения человечества энергией в 2050 г. требуется вырабатывать до 71 ТВт электроэнергии ежегодно. Простые оценки показывают, что, если решать эту задачу с помощью солнечной энергетики, то для получения 20 ТВт при использовании полимерных СЭ с эффективностью ~10%, для их размещения потребуется площадь ~500000 км², что примерно соответствует площади Испании. Для изготовления СЭ требуемой площади потребуется производить массив СЭ длиной 365 км и 100 м шириной — каждый день в течение 30 лет. Единственной технологией, с помощью которой можно решить эту задачу, является технология «roll-to-roll» — технология гибкой печатной электроники.

Одними из лидеров в разработке гибких полимерных и композитных СЭ являются компании Konarka Technologies Inc. и Solarmer Energy Inc. (USA). Компании разрабатывают пути для повышения эффективности СЭ, создавая новые композитные материалы на базе полимеров и их композитов с неорганическими материалами. Konarka Technologies Inc. была основана в 2001 г., как отделение Массачусетского техноло-



Рис. 14. Линия по нанесению СЭ на гибкие полимерные подложки с помощью холодной печати и струйных принтеров компании Konarka Technologies Inc.; Профессор Алан Хигер, Нобелевский лауреат по химии 2000 г. — соучредитель Konarka Technologies Inc. с продукцией компании; крыша автобусной остановки, покрытая полимерными СЭ (Konarka web page)

гического института для разработки органических солнечных батарей, на базе фоточувствительных полимерных материалов, разработанных ранее в лаборатории одного из соучредителей компании Konarka, нобелевского лауреата профессора Алана Хигера. В компании Solarmer Energy Inc. в 2011 г. достигнута наивысшая эффективность тандемных полимерных СЭ ~ 8,13% , а в компании Konarka Technologies Inc. в феврале 2012 г. получена рекордная на сегодняшний день эффективность однослойных полимерных СЭ — 9% (на лабораторных образцах). В последние годы обе компании успешно разрабатывают линии по нанесению СЭ на гибкие полимерные подложки с помощью холодной печати и струйных принтеров. На рис. 14 показан пример линии по нанесению СЭ на гибкие полимерные подложки компании Konarka Technologies Inc., Алан Хигер, с продукцией компании,

а также представлен пример применения гибких полимерных СЭ (Konarka web page). Следует отметить, что эффективность СЭ, нанесенных методом печати пока не превышает 3–4%.

В последнее время интерес к разработкам органических СЭ стремительно возрастает. Наряду с компаниями Konarka Technologies, Inc. и Solarmer Energy Inc. в этом соревновании по разработке различных новых материалов и технологий производства СЭ участвуют такие крупные компании, как BASF, Plextronics, Inc., Heliatek GmbH, Samsung и ряд других. Несмотря на промышленный оптимизм, есть еще множество задач, которые нужно решить, чтобы вывести органические СЭ на широкий рынок. Достигнутая в настоящее время в лабораторных условиях эффективность СЭ в 9% является очень значительным результатом. Однако и такая эффективность все еще ниже той, которая необ-

ходима для запуска крупного коммерческого производства, особенно с учетом того, что эффективность СЭ в производстве значительно меньше чем в лабораторных условиях. Дальнейшее увеличение эффективности СЭ будет зависеть от улучшения и оптимизации свойств активных материалов, методов их обработки, а также от совершенствования структуры СЭ. Глубокое понимание физики фотоэлектрических процессов в органических СЭ, основанное на результатах экспериментальных и теоретических исследований, вместе с интенсивным развитием современных технологических методов нанесения, могут ускорит прогресс в этой области.

Такие исследования в области разработки СЭ на основе оптически активных сопряженных полимеров и композитов полимер-неорганические наночастицы, представляющих собой многослойные полимерные и композитные структуры, в которых слои состоят из различных полимеров и наночастиц ведутся в Группе органической электроники ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН [56]. Конечной целью работ является разработка технологии и экспериментальных образцов СЭ на основе светочувствительных полимеров и композитов полимер-неорганические наночастицы. Благодаря уникальному комплексу свойств характерных для оптически активных сопряженных полимеров и их композитов с неорганическими наночастицами такие структуры позволяют эффективно поглощать свет в различных диапазонах спектра — от ультрафиолета до инфракрасной области [57–61]. В связи с тем, что такие полимеры растворимы в обычных органических растворителях, становится возможным нанесение композитов на подложки с использованием технологий струйных принтеров и холодной штамповки. Это делает возможным встраивание технологии композитных СЭ в технологию гибкой печатной электроники. Как показано в предыдущих разделах обзора, разработка СЭ на основе многослойных композитных структур (полимер-неорганические наночастицы) позволит увеличить эффективность таких приборов, а также увеличит время работы гибридных СЭ. Основными направлениями улучшения параметров приборов являются оптимизация полимерно-неорганических материалов активного слоя, улучшение морфологии пленок, оптимизация структуры самих полимерных СЭ. С точки зрения автора, разработка полимерных и композитных СЭ является одним из перспективных путей для создания легких, технологичных и дешевых в массовом производстве, автономных источников электроснабжения широкого круга электронных приборов и устройств.

Заключение

Приведенные данные показывают, что концепция объемного гетероперехода является наиболее эффективным подходом для разработки полимерных и гибридных (органика-неорганика) СЭ. Задача состоит в увеличении эффективности и срока службы полимерных СЭ, для чего требуется разработать новые высокостабильные донорные и акцепторные материалы с высокой подвижностью носителей за-

ряда и высоким оптическим поглощением в видимом спектральном диапазоне. Такие материалы должны образовывать объемный гетеропереход с характерным масштабом разделения фаз донора и акцептора в десятки нанометров при оптимальной разности энергий граничных молекулярных орбиталей материалов донора и акцептора. Вследствие сравнительно небольшой себестоимости производства полимерных СЭ по сравнению с СЭ на основе неорганических полупроводников, использование СЭ на основе органических и гибридных материалов имеет очевидные преимущества. На сегодняшний день эффективность преобразования энергии в полимерных тандемных СЭ, полученных в лабораторных условиях, достигает ~ 9 %, что уже приближается к коммерчески конкурентноспособным значениям 10–11%. Достигнутые в последние годы значительные успехи в области синтеза новых полимерных материалов для СЭ, а также в области производства и исследования свойств современных полимерных СЭ не оставляют сомнений в том, что этот уровень эффективности полимерных СЭ будет достигнут в ближайшем будущем.

* * *

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-8 направление: «Полифункциональные материалы для молекулярной электроники» и гранта РФФИ №11-02-00451-а.

Список использованных источников

1. Smil V. Energy at the crossroads: global perspectives and uncertainties, 2003, p. 241.
2. Wurfel P., Physics of Solar Cells. Weinheim, Wiley-VCH, 2005.
3. Алферов Ж. И., Андреев В. М., Румянцев В. Д. ФТП 2004, 38, 937.
4. Chapin D. M., Fuller C. S., Pearson G. L. J. Appl. Phys. 1954, 25, 676.
5. Green M. A., Emery K., Hishikawa Y. and Warta W. Prog. Photovoltaics 2009, 17, 320.
6. Chiang C. K., Fincher C. R., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C., MacDiarmid A. G. Phys. Rev. Lett. 1977, 39, 1098.
7. Shaheen S. E., Ginley D. S., Jabbar G. E. MRS Bull. 2005, 30, 10.
8. Liang Y., Xu Z., Xia J., Tsai S.-T., Wu Y., Li G., Ray C., Yu L. Adv. Mater. 2010, 22, E135.
9. Park S. H., Roy A., Beaupré S., Cho S., Coates N., Moon J. S., Moses D., Leclerc M., Lee K., Heeger A. J. Nature Photon. 2009, 3, 297.
10. Koster L. J. A., Mihailescu V. D., Blom P. W. M. Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 093511.
11. Scharber M. C., Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A. J., Brabec C. J. Adv. Mater. 2006, 18, 789.
12. Dennler G., Lungenschmied C., Neugebauer H., Sariciftci N. S., Labouret A. J. Mater. Chem. 2005, 20, 3224.
13. Tang C. W. Appl. Phys. Lett. 1986, 48, 183.
14. Markov D. E., Hummelen J. C., Blom P. W. M., Sieval A. B. Phys. Rev. B 2005, 72, 045216.
15. Halls J. J. M., Walsh C. A., Greenham N. C., Marseglia E. A., Friend R. H., Moratti S. C., Holmes A. B. Nature 1995, 376, 498.
16. Yu G., Gao J., Hummelen J. C., Wudl F., Heeger A. J. Science 1995, 270, 1789.
17. Brabec C. J., Sariciftci N. S., Hummelen J. C. Adv. Funct. Mater. 2001, 11, 15.
18. Dennler G., Scharber M. C., Brabec C. J. Adv. Mater. 2009, 21, 1323.

19. Brabec C. J., Shaheen S. E., Winder C., Sariciftci N. S., Denk P. Appl. Phys. Lett. 2002, 80, 1288.
20. Gilot J., Wienk M. M., Janssen R. A. J. Nature Mater. 2007, 6, 704.
21. Li G., Shrotriya V., Huang J., Yao Y., Moriarty T., Emery K., Yang Y. Nature Mater. 2005, 4, 864.
22. Kroon J. M., Wienk M. M., Verhees W. J. H., Hummelen J. C. Thin Sol. Films 2000, 403-404, 223.
23. Shrotriya V., Li G., Yao Y., Moriarty T., Emery K., Yang Y. Adv. Funct. Mater. 2006, 16, 2016.
24. Cravino A., Schilinsky P., Brabec C. J. Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 3906.
25. Veldman D., Meskers S. C. J., Janssen R. A. J. Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 1939.
26. Shockley W., Queisser H. J. J. Appl. Phys. 1961, 32, 510.
27. Ameri T., Dennler G., Lungenschmied C., Brabec C. J. Energy Environ. Sci. 2009, 2, 347.
28. Bijleveld J. C., Shahid M., Gilot J., Wienk M. M., Janssen R. A. J. Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 3262.
29. Dennler G., Scharber M., Ameri T., Denk P., Forberich K., Waldauf C., Brabec C. J. Adv. Mater. 2008, 20, 579.
30. Ma W., Yang C., Gong X., Lee K., Heeger A. J. Adv. Funct. Mater. 2005, 15, 1617.
31. Shaheen S. E., Brabec C. J., Sariciftci N. S., Padinger F., Fromherz T., Hummelen J. C. Appl. Phys. Lett. 2001, 78, 841.
32. Svensson M., Zhang F., Veenstra S. C., Verhees W. J. H., Hummelen J. C., Kroon J. M., Inganäs O., Andersson M. R. Adv. Mater. 2003, 15, 988.
33. Moet D. J. D., Slooff L. H., Kroon J. M., Chevtchenko S. S., Loos J., Koetse M. M., Sweelssen J., Veenstra S. C. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2006, 974E, CC03.
34. Peet J., Kim J. Y., Coates N. E., Ma W. L., Moses D., Heeger A. J., Bazan G. C. Nature Mater. 2007, 6, 497.
35. Hou J., Chen H.-Y., Zhang S., Li G., Yang Y. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 16144.
36. Kroon R., Lenes M., Hummelen J. C., Blom P. W. M., De Boer B. Polym. Rev. 2008, 48, 531.
37. Hadipour A., de Boer B., Blom P. W. M. J. Appl. Phys. 2007, 102, 074506.
38. Hadipour A., de Boer B., Wildeman J., Kooistra F. B., Hummelen J. C., Turbiez M. G. R., Wienk M. M., Janssen R. A. J., Blom P. W. M. Adv. Funct. Mater. 2006, 16, 1897.
39. Kim J. Y., Lee K., Coates N. E., Moses D., Nguyen T.-Q., Dante M., Heeger A. J. Science 2007, 317, 222.
40. Irwin M. D., Buchholz D. B., Hains A. W., Chang R. P. H., Marks T. J. Proc. Natl. Acad. Sci. 2008, 105, 2783.
41. Chen F.-C., Lin C.-H. J. Phys. D: Appl. Phys. 2010, 43, 025104.
42. Tao C., Ruan S., Zhang X., Xie G., Shen L., Kong X., Dong W., Liu C., Chen W. Appl. Phys. Lett. 2008, 93, 193307.
43. Sista S., Hong Z., Park M.-H., Xu Z., Yang Y. Adv. Mater. 2010, 22, E77.
44. Janssen A. G. F., Riedl T., Hamwi S., Johannes H. H., Kowalsky W. Appl. Phys. Lett. 2007, 91, 073519.
45. Sakai J., Kawano K., Yamanari T., Taima T., Yoshida Y., Fujii A., Ozaki M. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2010, 94, 376.
46. Gilot J., Barbu I., Wienk M. M., Janssen R. A. J. Appl. Phys. Lett. 2007, 91, 113520.
47. Kim J. Y., Kim S. H., Lee H. H., Lee K., Ma W., Gong X., Heeger A. J. Adv. Mater. 2006, 18, 572.
48. Liao H.-H., Chen L.-M., Xu Z., Li G., Yang Y. Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 173303.
49. Hadipour A., de Boer B., Blom P. W. M. Adv. Funct. Mater. 2008, 18, 169.
50. Hiramoto M., Suezaki M., Yokoyama M. Chem. Lett. 1990, 327.
51. Yakimov A., Forrest S. R. Appl. Phys. Lett. 2002, 80, 1667.
52. Xue J., Uchida S., Rand B. P., Forrest S. R. Appl. Phys. Lett. 2004, 85, 5757.
53. Kawano K., Ito N., Nishimori T., Sakai J. Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 073514.
54. Zhao D. W., Sun X. W., Jiang C. Y., Kyaw A. K. K., Lo G. Q., Kwong D. L. IEEE Electron Device Lett. 2009, 30, 490.
55. Sista S., Park M.-H., Hong Z., Wu Y., Hou J., Kwan W. L., Li G., Yang Y. Adv. Mater. 2009, 22, 380.
56. <http://www.ioffe.ru/LNEPS/research/organic.html>.
57. Aleshin A. N., Shcherbakov I. P., Petrov V. N., Titkov A. N., Organic Electronics, 2011, 12, 1285.
58. Aleshin A. N., Shcherbakov I. P., J. Phys. D: Appl. Phys. 2010, 43, 315104.
59. Aleshin A. N., Alexandrova E. L., Shcherbakov I. P., Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2010, 51, 33202.
60. Aleshin A. N., Alexandrova E. L., Shcherbakov I. P., J. Phys. D: Appl. Phys. 2009, 42, 105108.
61. Aleshin A. N., Advanced Materials, 2006, 18, 17.

Solar cells based on polymer and composite (organic-inorganic) materials

A. N. Aleshin, doctor of sciences, professor.

This review briefly describes the current state-of-the-art in the area of design and properties of solar cells based on polymer and hybrid (organic-inorganic) materials. The analysis of the operation principles, methods of characterization, and roots for increasing of power conversion efficiency in polymeric and composite solar cells is presented. It is shown that the polymer tandem solar cells are promising area of research last years. The emerging technologies of manufacture of flexible polymeric and composite solar cells are discussed.

PACS: 72.80.Le, 72.80.Tm, 73.40.Lq, 73.61.Le, 73.61.Ph.

Keywords: conducting polymers, organic-inorganic composites, polymer tandem solar cells



в Интернете

Редакция журнала «Инновации» предлагает своим читателям электронную версию журнала в сети Internet по адресам:

<http://innov.eltech.ru>



<http://www.mag.innov.ru>