# 1. Krzysztof A. BOGDANOWICZ<sup>1</sup>, 2. Wojciech PRZYBYŁ<sup>1</sup>, 3. Agnieszka IWAN<sup>1</sup>, 4. Andrzej KAIM<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej im. prof. Józefa Kosackiego <sup>2</sup> Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii ORCID. 1. 0000-0001-8526-626X, 2. 0002-0384-3463, 3. 0000-0002-7705-6577, 4. 0000-0001-9799-3966

doi:10.15199/48.2022.01.35

# Zastosowanie technik sprzężonych kamery termowizyjnejchronoamperometrii do analizy cienkich warstw dla ogniw słonecznych

**Streszczenie.** Rozwój ogniw słonecznych a w szczególności generacji zajmujących się ogniwami organicznych wymusza poszukiwania nowych metod diagnostyki tych ogniw w celu detekcji defektów. W niniejszym opracowaniu zaproponowano użycie sprzężonych technik pomiarowych kamery termowizyjnej i chronoamperometrii w celu identyfikacji wpływu efektów termicznych na charakterystykę prądowo-napięciową cienkich warstw zawierających związek iminowy i pochodną fulerenu C<sub>60</sub> mających zastosowanie w ogniwach słonecznych. Zastosowanie tego rozwiązania umożliwia uzyskanie kompleksowych danych dotyczących właściwości przewodzących, defektów i odporności termicznej próbki.

Abstract. The development of solar cells, in particular the organic cells generations, forces the search for new methods of diagnostics of these cells in order to detect possible defects. This paper proposes the use of coupled measurement techniques of a thermal imaging camera and chronoamperometry to identify the influence of thermal effects on the current-voltage characteristics of thin films containing an imine compound and a C60 fullerene derivative used in solar cells. The application of this characterization technique enables obtaining comprehensive data on the conductive properties, defects and thermal resistance of the sample (Application of coupled thermovision-chronoamperometry techniques to the analysis of thin films for solar cells).

**Słowa kluczowe**: zobrazowania termiczne; charakterystyka prądowo-napięciowa; organiczne ogniwa słoneczne. **Keywords**: thermal imagining; current-voltage characteristic; organic solar cells.

## Wstęp

Energia słoneczna jest największym źródłem energii na Ziemi, a wszystkie inne źródła energii są jej bezpośrednimi lub pośrednimi pochodnymi. Wykorzystanie maksymalnej ilości energii słonecznej, efektywne jej magazynowanie i wykorzystanie to problemy technologiczne o najwyższym znaczeniu. Wiele grup badawczych zajmuje się przetwarzaniem energii słonecznej w energię elektryczną, która w przyszłości będzie dominującym zamiennikiem paliwa kopalnego [1].

Wytwarzanie organicznych ogniw słonecznych o dużej powierzchni ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia odpowiedniego poziomu wydajności przemiany promieniowania słonecznego na prąd elektryczny. W przypadku organicznych ogniw słonecznych o dużej powierzchni wydajność konwersji energii jest nadal niska; cienka warstwa aktywna odpowiedzialna w największym stopniu za proces transformacji jednego rodzaju energii w drugi jest cienka (ok. 100-300 nm) oraz jest podatna na powstawanie pradu upływu, bedacego efektem występowania defektów warstwy. Określenie i badanie defektów jest zatem istotnym problemem, którego rozwiazanie w znacznym stopniu poprawi funkcjonowanie urządzeń takich jak organiczne ogniwa słoneczne [2].

Zasada działania organicznego ogniwa słonecznego przetworzeniu padającego na polega na ogniwo promieniowania słonecznego na prąd elektryczny w czteroetapowym procesie (Rys.1). W układzie warstwa aktywna ogniwa składa się z części transportującej dziury stykającej się z anodą oraz z akceptora - materiału transportującego elektrony do katody. W pierwszym etapie po absorpcji fotonu dochodzi do powstania stanu wzbudzonego - ekscytonu. W drugim etapie dochodzi do separacji ładunków w donorze, które na styku donora i akceptora ulegają separacji na ładunek dodatni (dziury) oraz ładunki ujemne (elektrony) - trzeci etap. W czwartym etapie ładunki ujemne transportowane są przez warstwę akceptorową do katody, natomiast ładunki dodatnie transportowane sa przez warstwe donorowa do anody.



Rys.1. Schemat procesów zachodzących w organicznym ogniwie słonecznym, gdzie 1- absorpcja fotonu światła; 2- separacja ładunku; 3- separacja ładunku pomiędzy akceptor i donor; 4- transport ładunków przez warstwy.

Do badania i analizy defektów strukturalnych warstw aktywnych organicznych ogniw słonecznych wykorzystano zdolność przewodzenia ładunku poprzez warstwę aktywną, czyli w tym celu przeprowadzono symulację czwartego etapu procesów zachodzących w warstwie aktywnej podczas jej pracy.

### Zasada działania techniki sprzężonej

Techniki sprzeżone maja na celu uzupełnienie i korelacje wyników badań z wykorzystaniem przynajmniej dwóch różnych technik. W przypadku analizy cienkich warstw dla ogniw słonecznych wykorzystano sprzężenie pomiaru technik zobrazowań termalnych oraz chronoamperometrii. Celem stosowania obu technik w układzie sprzężonym jest uzyskanie informacji na temat rozkładu temperatur w cienkiej warstwie podczas wymuszonego przepływu prądu. Eksperyment iest modulowany poprzez przyrost zewnętrznego potencjału w 3-minutowych odstępach. Taka konstrukcja procedury umożliwia stabilizację bieżącego przepływu i temperatury próbki podczas ustalonego kroku (Rys. 2) [3].

Stanowisko badawcze składa się z kamery termowizyjnej VIGOcam V50 (VIGO System S.A, Polska) oraz wielokanałowego potencjostatu-galwanostatu PGStat Autolab M101 (Metrohm, Holandia) kontrolowanych poprzez oprogramowanie komputerowe w celu synchronizacji poszczególnych etapów (Rys. 3).



Rys.2. Schemat ideowy pomiarów techniką sprzężoną kamera termowizyjna - chronoamperometria.



Rys.3. Schemat stanowiska pomiarowego do badań defektów organicznych ogniw słonecznych.

#### Badanie

W wyniku prowadzonych badań jesteśmy w stanie uzyskać trzy rodzaje różnych odpowiedzi:

- informację na temat typu przewodnictwa,
- informacje dotyczącą maksymalnej uzyskanej temperatury,
- mapę obrazu termicznego badanego obiektu.

Typ przewodnictwa określany jest na podstawie wykresu zależności przepływu prądu w stosunku do określonego potencjału. Dane pozwalają nam na określenie oporu powierzchniowego i przewodnictwa próbki.

Maksymalna temperatura próbki informuje nas pośrednio o wytrzymałości termicznej próbki. Ze względu na to, że sposób rejestrowania zobrazowania termicznego ma miejsce pod koniec 3-minutowego okresu stabilizacji w próbce powinien być zachowany stały przepływ prądu.

Natomiast mapa termiczna pozwala określić poszczególne obszary nagrzewania się z możliwością określenia jednorodności próbki pod względem wydzielanej temperatury.

Proponowane rozwiązania zostały w Wojskowym Instytucie Techniki Inżynieryjnej im. prof. Józefa Kosackiego z powodzeniem zastosowane podczas realizacji projektów dla różnego rodzaju materiałów o charakterze donorowym i akceptorowym.

#### Analiza wyników badań

Badania właściwości prądowo-napięciowych oraz efektu termicznego z wykorzystaniem technik sprzężonych kamery termowizyjnej – chronoamperometrii wykonano dla próbek, przez które prąd przepływał w obu kierunkach, dokonując zmianę potencjału polaryzacji. Miało to na celu ocenę możliwości nierównomiernego przewodnictwa, skutkującego powstaniem pętli histerezy krzywej zależności prądowo-napięciowej.

W badaniu wykorzystano układ składający się z podłoża szklanego z warstwą przewodzącego tlenku indowocynowego (ITO), warstwy aktywnej wykonanej ze związku iminowego SC1 oraz pochodnej związku fulerenowego C<sub>60</sub> w stosunku wagowym 3:7, o architekturze ogniwa ITO/warstwa aktywna/Ag/ITO. Warstwy aktywne SC1:C<sub>60</sub> wytworzono poprzez zastosowanie metody nanoszenia wirowego.







Rys.4. Wartości natężenia prądu w funkcji czasu dla różnych wartości napięcia (a), wykres zależności natężenia prądu (b) lub temperatury (c) od przyłożonego napięcia dla próbki zawierającej SC1 i pochodną fulerenową  $C_{60}$ .

Pomimo wielu już osiągniętych sukcesów w zakresie rozwoju fotowoltaiki organicznej nadal wśród priorytetowym kierunków jej rozwoju można znaleźć prace związane z syntezą nowych materiałów dla zastosowań w organicznych ogniwach słonecznych jako komponenty warstwy aktywnej.

W prezentowanych badaniach zaproponowaliśmy zastosowanie nowej symetrycznej iminy z ugrupowaniami tiazolowymi i trójfenyloaminowym w rdzeniu jako materiał o charakterze donorowym. Jako materiał o charakterze akceptorowym zastosowano nową pochodną fulerenu  $C_{60}$  otrzymaną na UW WCh w grupie prof. Kaima.

Wyniki przepływu prądu w funkcji czasu dla różnych wartości przyłożonego napięcia przedstawiono na rys.4 a.



Rys.5. Zobrazowania termiczne dla próbki zawierającej SC1 i pochodną fulerenową C<sub>60</sub> dla kierunku przepływu prądu "forward" i "rearward" dla wybranych wartości napięcia.

Na wykresie można zaobserwować jak zmieniała się natężenia przepływu pradu wartość wewnatrz poszczególnych sekcji dla określonego napięcia oraz pomiędzy sekcjami. W przypadku przepływu prądu dla obu kierunkach można zaobserwować podobną tendencję wzrostową, co potwierdza również wykres zależności natężenia prądu od napięcia dla próbki w chwili wykonania zobrazowania termicznego (Rys. 4b). Różnice pomiędzy poszczególnymi cyklami "forward" i "rearward" wynikają z reorganizacji struktury wewnatrz warstwy aktywnej. Zachowanie to jest zbliżone do zachowania przewodników. Śledząc dokładnie zmiany przepływającego prądu można zaobserwować, iż dla wartości napięcia 5 V dochodzi do zaburzenia prostoliniowego przepływu w danej sekcji o identycznej wartości napięcia. Dopiero przy napięciu 8 V obserwuje się znaczną fluktuację natężenia przepływu prądu, dochodzącą do obniżenia o ok. 20% w stosunku do wartości początkowej zachowując jednak właściwości przewodzące w całym badanym zakresie napięcia. wartości Przyglądając się zmianom maksymalnej temperatury próbki względem przyłożonego napięcia można zaobserwować podobną tendencję jak w przypadku przepływającego prądu; wartości temperatury rosną w sposób niemal logarytmiczny, co widoczne jest najbardziej w przypadku w kierunku "forward".

Kompletny obraz zachowania się badanego materiału pozwala nam uzyskać dopiero analiza zobrazowań termicznych (Rys. 5).

Analiza zobrazowań termicznych ma na uwadze przedział napięć przy których obserwuje się anomalie. Korelując informacje o przepływie prądu można zaobserwować, iż dla najniższych wartości przyłożonego napięcia system zachowuje się jednostajnie, zobrazowania wykazują homogeniczny rozkład temperatury, co można zauważyć na zobrazowaniach termicznych aż do 4 V. Dla zobrazowań przy wartościach napięcia 6 V i wyższych homogeniczności widać zaburzenia rozkładu w temperatury; widać występowanie lokalnych stref o zwiekszonej wartości temperatury. Na zobrazowaniach można zaobserwować dokładnie przegrzewanie sie przeźroczystej taśmy wykorzystanej do zespojenia i zabezpieczenia próbki przed dezintegracją warstw. Niestety, w przypadku przepływu prądu w kierunku "forward" nastąpiła częściowa dezintegracja próbki powodując spadek zdolności przewodzących próbki.

#### Wnioski

Biorac pod uwaqe wyniki przedstawione dla modelowego układu zawierającego w warstwie aktywnej związek iminowy SC1 oraz pochodną fulerenową C60 można podsumować, iż użycie technik sprzężonych takich jak kamera termowizyjna - chronoaperometria dostarcza szeroki wachlarz informacji na temat próbki, jej właściwości prądowo-napięciowych, wytrzymałości termicznei w warunkach atmosferycznych oraz informacje dotyczące jednorodności struktury oraz jej defektów wynikających z budowy samej próbki. Przedstawiona technika badania próbek jest kompleksowym narzędziem diagnostycznym przydatnym przy badaniu cienkich warstw dla ogniw słonecznych.

Podziękowania dla Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) za wsparcie finansowe projektu "Wydajne i lekkie układy zasilające złożone z ogniwa słonecznego i baterii litowo-jonowej oraz ogniwa słonecznego przeznaczone superkondensatora do zastosowań specjalnych" otrzymane w ramach Strategicznego programu badań naukowych i prac rozwojowych "Nowoczesne technologie materiałowe" (Nr TECHMATSTRATEG1/347431/14/NCBR/2018)

Autorzy: dr Krzysztof A. BOGDANOWICZ, Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej im. profesora Józefa Kosackiego, ul. 50-961 Obornicka 136. Wrocław. e-mail: bogdanowicz@witi.wroc.pl; Woiciech PRZYBYŁ. mgr inż. Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej im. profesora Józefa Kosackiego, ul. Obornicka 136, 50-961 Wrocław, e-mail: przybyl@witi.wroc.pl, prof. dr hab. Agnieszka IWAN, Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej im. profesora Józefa Kosackiego, ul. Obornicka 136, 50-961 Wrocław, E-mail: iwan@witi.wroc.pl; prof. dr hab. Andrzej KAIM, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa, E-mail: akaim@chem.uw.edu.pl.

#### LITERATURA

- Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E. D. (2015). Solar cell efficiency tables (Version 45). Progress in photovoltaics: research and applications, 23(1), 1-9
- [2] Mao L., Sun L., Luo B., Jianga Y., Zhou Y., Journal of Materials Chemistry A 2018, 6, 5817-5824
- [3] Różycka A., Bogdanowicz K.A., Górska N., Rysz J., Marzec M., Iwan A., Pich R., Januszko A., Materials 2019, 12, 1097