

Wpływ domieszki na wybrane parametry elektryczne i strukturalne materiałów organicznych dla ogniw słonecznych trzeciej generacji

Streszczenie. W artykule omówiono wpływ domieszki i techniki wytwarzania warstw na parametry elektrochemiczne i elektryczne materiałów organicznych dla ogniw słonecznych trzeciej generacji. Warstwy wytworzono poprzez zastosowanie techniki nanoszenia wirowego, warstwy rozciągającej i nanoszenia natryskowego. W oparciu o badania własne przeanalizowano wpływ zastosowanego materiału, domieszki, rozpuszczalnika oraz parametrów technicznych na jakość powierzchni wytworzonych warstw poprzez zastosowanie kamery termowizyjnej.

Abstract. The article discusses the effect of the doping and the layers preparation technique on the electrochemical and electrical parameters of organic materials for third generation solar cells. The layers were prepared using a spin coating, Doctor-blade and spray techniques. Based on own research, the influence of the applied material, admixture, solvent and technical parameters on the surface quality of the produced layers was analyzed by a thermal imaging camera. (Effect of dopant on selected electrical and structural parameters of organic materials for third generation solar cells)

Słowa kluczowe: techniki wytwarzania warstw, organiczne i perowskitowe ogniwa słoneczne, przewodnictwo, kamera termowizyjna.

Keywords: layering techniques, organic and perovskite solar cells, conductivity, thermal imaging camera.

Wstęp

W XXI wieku kwestie związane z ochroną środowiska zajmują coraz istotniejsze miejsce także w działaniach podejmowanych przez środowiska naukowe w różnych dyscyplinach nauki. Dlatego tak istotnym jest zaprojektowanie, synteza materiałów oraz konstrukcja ogniw słonecznych w zgodzie z Zasadami Zielonej Chemii w myśl zasad bezpieczeństwa ekologicznego obejmującego eliminację toksycznych rozpuszczalników, nieorganicznych katalizatorów czy też syntez wieloetapowych. Należy także uwzględniać w projektowaniu i wytwarzaniu materiałów i ogniw słonecznych możliwość recyklingu całkowitego lub częściowego materiałów/ogniw aby podejmowane działania korelowały z zrównoważonym rozwojem. Świadomość jakie czynniki w materiałach organicznych mają wpływ na wartość parametrów fotowoltaicznych ma kluczowe znaczenie dla otrzymywanych wyników [1].

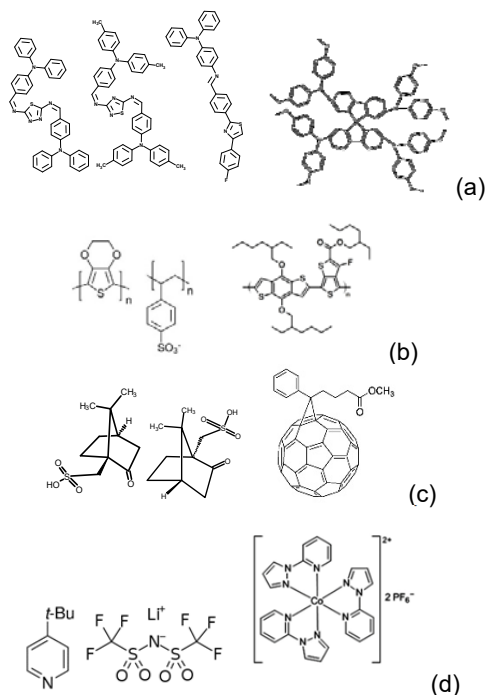
Celem niniejszej pracy jest analiza wpływu rodzaju domieszki do materiału organicznego na parametry elektrochemiczne, elektryczne i strukturalne wytworzonych warstw poprzez optymalizację metody ich wytwarzania w skali laboratoryjnej. Kluczowym, było wyeliminowanie defektów strukturalnych wytwarzanych warstw w celu zwiększenia konwersji energii światła słonecznego na energię elektryczną i zaproponowanie optymalnej metody wytwarzania warstw.

Istotnym jest dobór zarówno rodzaju rozpuszczalnika, domieszki jak i techniki wytwarzania warstw, a także taniej i szybkiej metody identyfikacji defektów już na poziomie wytwarzania warstw w celu eliminacji kosztów związanych z konstrukcją wydajnych ogniw słonecznych. W niniejszej pracy do identyfikacji defektów powierzchniowych i analizy parametrów elektrycznych i temperaturowych zastosowano kamerę termowizyjną (VIGO System S.A, Polska), zaś do określenia właściwości elektrochemicznych zastosowano wielokanałowy potencjostat-galwanostat PGStat Autolab M101 (Metrohm, Holandia).

Analizowano wpływ domieszki zarówno na właściwości elektrochemiczne, elektryczne jak i strukturalne dla:

- związków małowartościowych:
- iminy: PPL2, PPL6, SC12,
- Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene)
- polimerów:

- PEDOT:PSS - poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate),
 - PTB7 - poly [[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl]] [3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]].
- Jako domieszki zastosowano:
- (CSA(+)) ((1S)-(+)-10-camphorsulfonic acid), CSA(-) (1R)-(-)-10-camphorsulfonic acid),
 - PC71BM ([6,6]-phenyl-C71-butiric acid methyl ester),
 - mieszaninę TBP:LiTFSI:FK104 (tert-butylpyridine : lithium bis(trisfluoromethylsulfoni)imide) : co-dopant tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(II)bis(hexafluorophosphate)).



Rys. 1. Budowa chemiczna badanych materiałów: (a) PPL2, PPL6, SC12, Spiro-OMeTAD, (b) PEDOT:PSS, PTB7, (c) CSA(+), CSA(-), PC71BM, (d) TBP:LiTFSI:FK104

Budowę chemiczną analizowanych materiałów przedstawiono na rysunku 1.

Wpływ techniki na wybrane parametry warstwy

W badaniach wykorzystano metodę nanoszenia wirowego (*spin-coating*) dla zoptymalizowanych parametrów technicznych: 3000 obr./min przez 90 s. Na podstawie danych literaturowych oszacowano grubość warstwy równą 80 nm. Optymalizację przeprowadzono dla PEDOT:PSS w dwóch różnych roztworach wodnym i toluenowym, bez i z dodatkiem różnych alkoholi. Wykonano warstwy o wymiarach od $1,5 \times 2$ cm do 10×10 cm. Przy najmniejszej wielkości warstwy ilość wykorzystywanego roztworu jest stosunkowo niewielka (45-90 μm), jednak zwiększając powierzchnie próbki ilość potrzebnego roztworu wzrasta logarytmicznie. Otrzymane metodą nanoszenia wirowego warstwy są jednorodne.

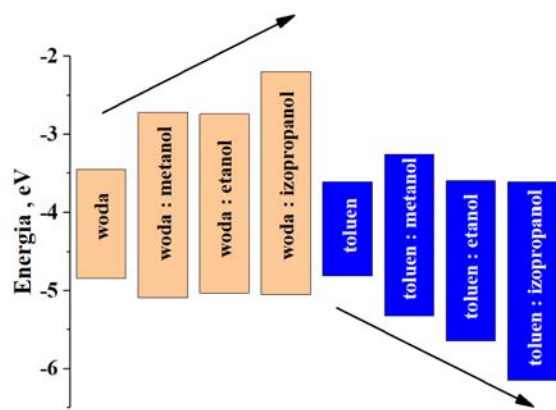
Kolejną analizowaną techniką była metoda listwy rozwijającej (*Doctor-blade*). W celu wytworzenia warstwy zastosowano przerwę listwy rozwijającej: 10, 25 i 50 μm oraz prędkość 20, 50 i 80 mm/s, aby znaleźć optymalne parametry do wytworzenia warstw PEDOT:PSS. Tworzenie warstw tą techniką było dość problematyczne ze względu na zbyt niską lepkość stosowanego roztworu w stosunku do napięcia powierzchniowego, co uniemożliwiło jednorodne rozprowadzanie roztworu po powierzchni. Zatem w tym przypadku niemożliwym było kontrolowanie dokładnie parametrów wytworzonej warstwy. Tą metodą można wykonać próbki wielkopowierzchniowe, które zależą wyłącznie od konfiguracji sprzętowych. Elementem ograniczającym możliwości wytwarzania cienkich powłok jest ich grubość, która ze względu na gęstość stosowanej pasty, napięcie powierzchniowe pomiędzy pastą a powierzchnią może być rzędu pojedynczych mikrometrów. Możliwe jest uzyskanie jednorodnych warstw, jednak ze względu na szybkość ewaporacji rozpuszczalnika, warstwy mają tendencję do tworzenia pofałdowanych powierzchni. Efektywność techniki *Doctor-blade* jest niejednoznaczna dla zastosowań w fotowoltaice organicznej [2,3].

Ostatnią zastosowaną techniką była metoda natryskowa, gdzie warstwy natryskiwano z wysokości 10 cm pod ciśnieniem powietrza 2 bar. Podczas wytwarzania warstw tą techniką zaobserwowano podobny problem jak w przypadku techniki *Doctor-blade*, mianowicie negatywny wpływ napięcia powierzchniowego w stosunku do powierzchni. Zasada tworzenia warstw tą metodą opiera się na tworzeniu się kropelek, a ich nagromadzenie na podłożu tworzy warstwę końcową. Rozpylanie roztworów wodnych skutkowało tworzeniem się nierównych warstw ze względu na niejednorodny strumień w kształcie stożka, gdzie środek podłoża z większym prawdopodobieństwem przyjmował więcej roztworu dla obu rodzajów roztworów.

Wytworzone warstwy PEDOT:PSS poprzez zastosowanie trzech technik wytwarzania warstw zaprezentowano na rysunku 2a.



(a)



Rys. 2. (a) Schematyczne przedstawienie zastosowanych technik wytwarzania warstw dla PEDOT:PSS. (b) Zestawienie poziomów energetycznych warstw PEDOT:PSS z dodatkiem metanolu, etanolu lub izopropanolu wytworzonych techniką nanoszenia wirowego

Szczegóły dotyczące wytwarzania warstw PEDOT:PSS można znaleźć w [4].

Analizując kwestie związane z wartościami przerwy energetycznej (E_g) zaobserwowano, iż polimer przewodzący PEDOT:PSS w roztworze zarówno wodnym jak i toluenowym wykazuje zbliżone poziomy E_g w przedziale 1,20-1,39 eV. Jak wynikało z przeprowadzonych badań dodatek innego rozpuszczalnika w postaci domieszki (metanol, etanol, izopropanol) wpłynął na zmianę wartości przerwy energetycznej PEDOT:PSS, które uległy zwiększeniu od wartości z przedziału 2,04-2,85 eV. W zależności od bazowego rozpuszczalnika przerwa energetyczna uległa poszerzeniu: w kierunku niższych wartości poziomu energetycznego LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) przy nieznacznej zmianie poziomu energetycznego HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dla wody, lub w kierunku wyższych wartości poziomu HOMO oraz nieznacznej zmianie poziomu energetycznego LUMO dla toluenu (rys. 2b).

Wpływ domieszki na wybrane parametry materiałów organicznych

Przeanalizowano wpływ wybranych domieszek na parametry elektryczne, elektrochemiczne i strukturalne związków małowymiarowych i polimerów. Wyniki badań przedstawiono w tabelach 1 i 2 oraz na rysunkach 3 i 4.

Tabela 1. Właściwości elektrochemiczne badanych materiałów

Nazwa	E_{Homo} [eV]	E_{Lumo} [eV]	E_g [eV]
PPL2	-5,19	-2,38	2,81
PPL2:CSA(+)	-5,13	-2,33	2,80
PPL2:CSA(-)	-5,15	-2,26	2,89
PPL6	-5,19	-2,52	2,67
PPL6:CSA(+)	-5,28	-2,33	3,04
PPL6:CSA(-)	-5,19	-2,27	2,92
Spiro-OMeTAD	-5,16	-2,34	2,82

Jeżeli różnice w wartościach potencjału jonizacji i powinowactwa elektronowego (HOMO-LUMO) materiałów o charakterze donorowo-akceptorowym nie są odpowiednie, ekscyton może bezpośrednio przeskoczyć na warstwę w ogniwie z niższą wartością przerwy energetycznej bez rozłożenia na ładunki. Dlatego tak istotnym jest modyfikowanie poziomów energetycznych materiałów stosowanych jako warstwa aktywna w ogniwie słonecznym organicznym oraz jako warstwa transportująca ładunki dodatnie (HTM) w ogniwach perowskitowych także

poprzez zastosowanie właściwej techniki wytwarzania warstwy dla konkretnych zastosowań [5, 6].

Dla wszystkich badanych materiałów (oprócz Spiro-OMeTAD) wraz ze wzrostem napięcia od około 1,5 V do 10 V obserwowano wzrost wartości natężenia prądu. Dla Spiro-OMeTAD wartość maksymalna napięcia wynosiła 7 V, a natężenie 0,3 A. Domieszkowanie wpłynęło na obniżenie wartości natężenia prądu badanych materiałów wraz ze wzrostem napięcia. Interesującym jest fakt, iż dodatek polimeru PTB7 do iminy niesymetrycznej SC12 spowodował wzrost przewodnictwa w porównaniu z iminą SC12 niedomieszkowaną. Natomiast nie obserwowano istotnego wpływu pochodnej fulereny PC71BM na przewodnictwo elektryczne SC12, aczkolwiek zaobserwowano wzrost natężenia prądu wraz ze wzrostem przewodnictwa po domieszkowaniu iminy SC12 związkami o charakterze akceptorowym PC71BM w porównaniu do PC71BM. Dla iminy PPL2 i Spiro-OMeTAD przeprowadzono badania w obecności typowych związków dodawanych do warstwy HTM dla zastosowań w perowskitowych ogniwach słonecznych (TBP:LiTFSI:FK104).

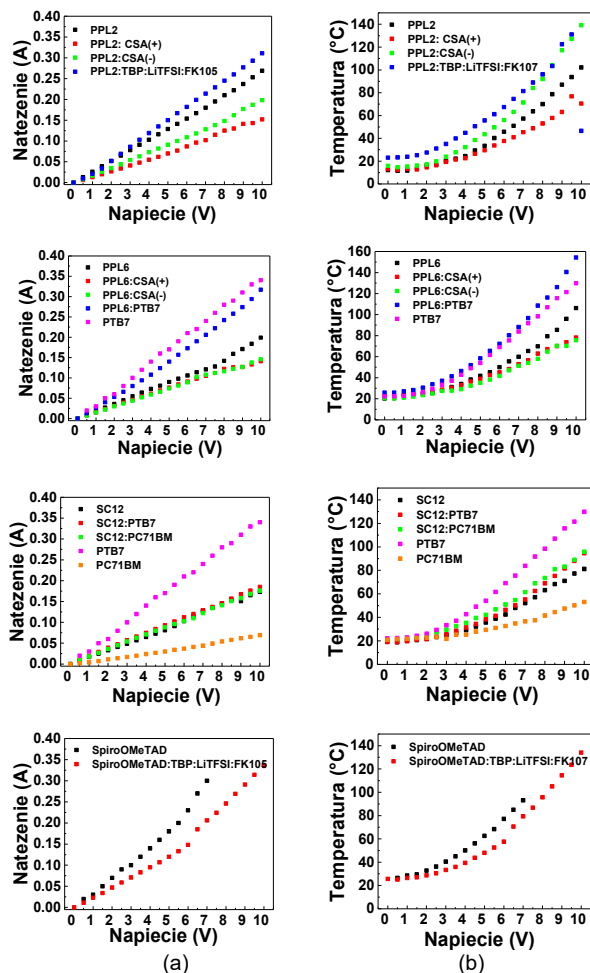
Tabela 2. Temperatura maksymalna dla napięcia 10 V badanych materiałów dla układu o architekturze szkło/ITO/warstwa/Ag/ITO

Nazwa	Temp. maks. (dla 10 V) [°C]
PPL2	102,2
PPL2:CSA(+)	76,8 (dla 9,5 V)
PPL2:CSA(-)	139,2
PPL2:TBP:LiTFSI:FK104	131,1 (dla 9,5 V)
PPL6	106,2
PPL6:CSA(+)	78,2
PPL6:CSA(-)	75,6
PPL6:PTB7	154,3
Spiro-OMeTAD	81,2 (dla 7V)
Spiro-OMeTAD:TBP:LiTFSI:FK104	94,6
SC12	95,8
SC12:PTB7	93,1
SC12:PC71MB	134
PTB7	129,8
PC71BM	53,1

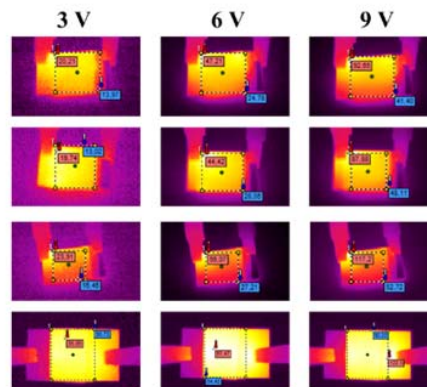
Nie obserwowano istotnych różnic we właściwościach elektrycznych PPL2, PPL6 i Spiro-OMeTAD co predestynuje iminy do zastosowań w fotowoltaice. Iminę PPL6 zastosowano w ogniwach perowskitowych jako warstwę HTM i otrzymano sprawność PCE = 14,4%, Voc = 0,93V, Jsc = 22,96 mA/cm², FF = 0,70. Szczegóły dotyczące wytworzenia i charakterystyki ogniw perowskitowych z PPL6 znajdują się w [7].

Ponadto wraz ze wzrostem temperatury obserwowano wzrost wartości napięcia, aczkolwiek zależny od rodzaju badanego związku i zastosowanej domieszki. Dla PPL2 zaobserwowano wpływ formy racemicznej CSA na stabilność termiczną iminy. Tylko domieszkowanie PPL2 CSA(-) wpłynęło na wzrost napięcia wraz ze wzrostem temperatury i dla 10 V osiągnięto dla PPL2:CSA(-) temperaturę 140 °C, dla PPL2:CSA(+), 60 °C, zaś dla PPL2 niedomieszkowanego 100 °C. Z kolei dla iminy PPL6 nie obserwowano wpływu rodzaju domieszki na wzrost temperatury wraz ze wzrostem napięcia, co świadczy o innym mechanizmie protonowania iminy PPL6 niż PPL2 za pomocą CSA i prawdopodobnie jest spowodowane obecnością zawałd sterycznych w PPL6 w postaci grup metylowych. Ponadto dodatek do iminy symetrycznej SC2 czy to PTB7 czy PC71BM wpłynął na niewielki wzrost temperatury wraz ze wzrostem napięcia. Interesującym jest także fakt, iż domieszkowanie iminy PPL2 mieszaniną TBP:LiTFSI:FK104 wpłynęło istotnie na wzrost temperatury

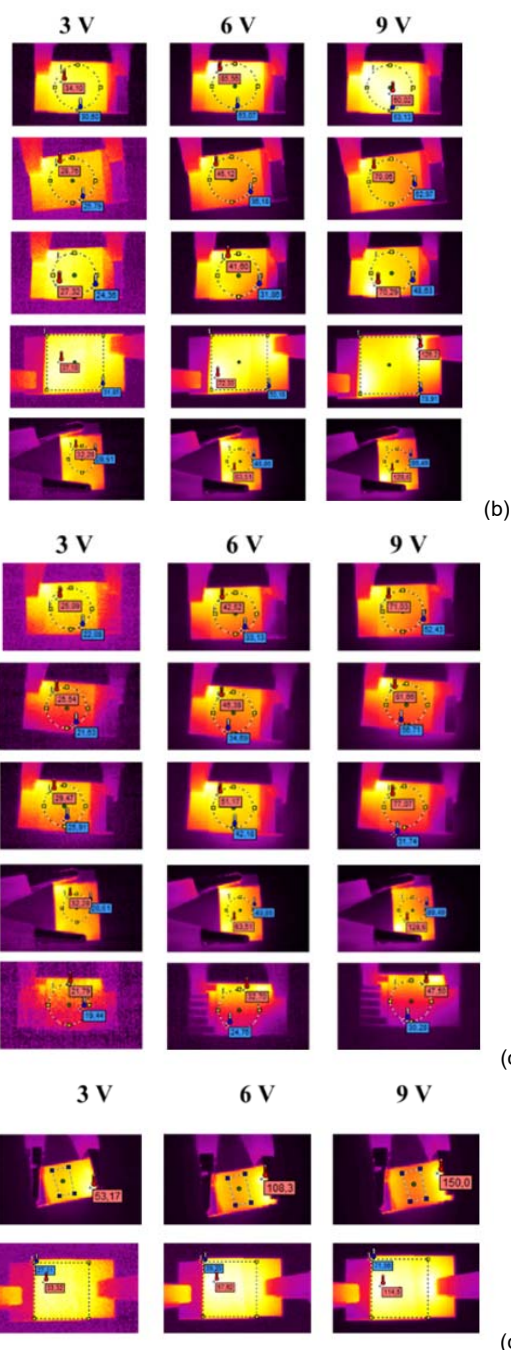
wraz ze wzrostem napięcia i otrzymano podobne wartości temperaturowe dla napięcia 10V jak dla iminy PPL2 domieszkowanej CSA(-). Zatem istnieje możliwość eliminacji nieorganicznych domieszek organicznymi w celu wytworzenia wydajnych i stabilnych termicznie ogniw perowskitowych przyjaznych środowisku, co jest przedmiotem obecnych intensywnych badań [8-10]. Odwrotną zależność zaobserwowano dla Spiro-OMeTAD domieszkowanego TBP:LiTFSI:FK104. Przeprowadzone badania wskazują możliwość modyfikacji stabilności termicznej imin poprzez stosowanie odpowiednio dobranych domieszek.



Rys. 3. Wykresy zależności natężenia prądu (a) i temperatury (b) od przyłożonego napięcia dla badanych materiałów



(a)



Rys. 4. Zobrazowania termiczne dla badanych materiałów przy napięciu 3 - 9 V: (a) PPL2:CSA(+), PPL2:CSA(-), PPL2:TBP:LiTFSI:FK104, (b) PPL6, PPL6:CSA(+), PPL2:CSA(-), PPL6:PTB7, PTB7, (c) SC12, SC12:PTB7, SC12:PC71BM, PTB7, PC71BM, (d) SpiroOMeTAD, SpiroOMeTAD:TBP:LiTFSI:FK104PPL2,

Podsumowanie

Poszukiwana i pożądana synergia w zakresie konstrukcji ogniw słonecznych, czyli wydajność-stabilność-cena w aspekcie zasad szeroko pojętej Zielonej Chemii tworzy tzw. złoty trójkąt w fotowoltaice, dlatego tak istotnym jest optymalizowanie poszczególnych komponentów ogniw już na etapie ich wytwarzania poprzez dobór zarówno rodzaju domieszki, materiału, rozpuszczalnika jak i techniki wytwarzania warstw. Iminy analizowane w pracy zostały otrzymane bez zastosowania katalizatorów nieorganicznych w jednoetapowym procesie kondensacji, którego produktem ubocznym jest tylko woda, co czyni je przyjaznymi środowisku.

Biorąc pod uwagę aspekty ekonomiczne oszacowano koszt syntezy iminy PPL6 bazując na przeskalowaniu ilościowym procesu prowadzonego w skali laboratoryjnej uwzględniając współczynniki skalowalności procesów i cen. Oszacowany koszt PPL6 wyniósłby około 64 euro za gram produktu, co jest około 10 razy taniej niż stosowany obecnie popularny związek Spiro-OMeTAD.

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 i superkondensatora przeznaczone do zastosowań specjalnych” otrzymane w ramach Strategicznego programu badań naukowych i prac rozwojowych „Nowoczesne technologie materiałowe”. (Nr TECHMATSTRATEG1/347431/14/NCBR/2018).

Podziękowania dla Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) za wsparcie finansowe projektu „Bezołowiowe ogniwa słoneczne perowskitowe o długoterminowej żywotności (V4-Korea/1/2018).

Podziękowania dla firmy ML System za współpracę i konstrukcję barwnikowych ogniw/modułów słonecznych na bazie elektrolitów żelowych.

Podziękowania dla prof. Soo Young Kim za współpracę i konstrukcję ogniw perowskitowych na bazie iminy PPL6 oraz dla mgr B. Jewłoszewicz za współudział w badaniach obrazowania termicznego

LITERATURA

- [1] Iwan A., Bogdanowicz K.A., Przybył W. Organiczna warstwa transportująca ładunki dodatnie w polimerowych i perowskitowych ogniwach słonecznych – wybrane aspekty materiałowe i techniczne, *Przegląd Elektrotechniczny* 98, 9 (2022) 178-181.
- [2] Chang Y-H., Tseng S-R., Chen C-Y., Meng H-F., Chen E-C., Horng S-F., Hsu C-S.. Polymer solar cell by blade coating, *Organic Electronics* 10 (2009) 741-746.
- [3] Byun W-B., Lee S K., Lee J-C., Moon S-J., Shin W. S.. Bladed organic photovoltaic cells, *Current Applied Physics* 11 (2011) S179-S184.
- [4] Jewłoszewicz B., Bogdanowicz K.A., Przybył W., Iwan A., Plebankiewicz I. PEDOT:PSS in Water and Toluene for Organic Devices—Technical Approach, *Polymers* 12 (2020) 565; doi:10.3390/polym12030565.
- [5] Galagan Y., Andriessen R. Organic Photovoltaics: Technologies and Manufacturing [w]: *Third Generation Photovoltaics*, Edited by V. Fthenakis, In Tech, 2012.
- [6] Zhang W., Cheng H-M., Ravi S., Silva P. Critical review of recent progress of flexible perovskite solar cells, *Materials Today* 39 (2020) 66-88.
- [7] Bogdanowicz K.A., Jewłoszewicz B., Iwan A., Dysz K., Przybył W., Januszko A., Marzec M., Cichy K., Świerczek K., Kavan L., Zukulová M., Nadazdy V., Subair R., Majkova E., Micusik M., Omastova M., Derya Özeren M., Kamarás K., Heo D.Y., Kim S.Y. Selected Electrochemical Properties of 4,4'-((1E,1'E)-((1,2,4-thiadiazole-3,5-diyl)bis(azaneylylidene))bis(methaneylylidene))bis(N,N-di-p-tolylaniline) towards Perovskite Solar Cells with 14.4% Efficiency, *Materials* 13 (2020) 2440, doi:10.3390/ma13112440.
- [8] Xiao C., Zhang F., Li Z., Harvey S.P., Chen X., Wang K., Jiang C.S., Zhu K., Al-Jassim M. Inhomogeneous Doping of Perovskite Materials by Dopants from Hole-Transport Layer, *Matter* 2 (2020) 261-272.
- [9] Li Y., Cole M.D., Gao Y., Emrick T., Xu Z., Liu Y., Russell T.P. High-Performance Perovskite Solar Cells with a Non-doped Small Molecule Hole Transporting Layer, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019)1634–1641.
- [10] Kim I-B., Kim Y-J., Kim D-Y., Jang S-Y. A Thiophene Based Dopant-Free Hole-Transport Polymer for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells, *Macromolecular Research* 30 (2022) 391–396.