

Б.Р. Ильясов<sup>1</sup>, А.М. Алексеев<sup>2</sup>, Н.Х. Ибраев<sup>1</sup>, Т.М. Сериков<sup>1</sup>, А.Т. Едрисов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда;

<sup>2</sup>Лаборатория солнечной энергетики, NLA, Назарбаев Университет, Астана  
(E-mail: serikov-timur@mail.ru)

## Исследования деградации органических солнечных ячеек

В работе были получены образцы органических солнечных ячеек на основе РЗНТ:PCBM с эффективностью около 2 %. Различными методами атомно-силовой микроскопии исследовано влияние ультрафиолетового излучения на структуру фотоактивного слоя РЗНТ:PCBM. Отмечено, что значительные изменения в структуре фотоактивного слоя и полная деградация выявлены только после облучения на воздухе с использованием мощного УФ. Также исследовалась деградация солнечных ячеек на воздухе. Установлено, что эффективность ячеек снижается на 12 процентов после трех часов облучения на воздухе.

*Ключевые слова:* органические солнечные ячейки, тонкие пленки, PEDOT:PSS, РЗНТ:PCBM, деградация, КПД.

### Введение

Органические солнечные ячейки (ОСЯ) в перспективе могут внести значительный вклад в производство возобновляемой энергии в 21 веке, так как только очень тонкая (~100 nm) пленка органического материала требуется для поглощения света, предоставляя при этом возможность для генерации электрической энергии с большой площади, а также позволяя ввести новые формы приборов, такие как гибкие панели или полупрозрачные пленки, интегрированные в окна. Солнечное излучение является самым распространенным возобновляемым источником энергии. Однако сегодня его использование ограничено высокой стоимостью неорганических кристаллических солнечных батарей. ОСЯ являются интересной и перспективной областью исследований, которая может решить эту проблему, так как ОСЯ могут производиться простыми методами, заимствуя технологии нанесения из печатной промышленности, такие как рулонная технология или распыление. Это позволит создавать батареи большой площади, используя небольшое количество материала. Результатом будет низкая стоимость солнечных батарей, которая приведет к их широкому использованию и позволит возобновляемой энергии конкурировать с традиционными источниками энергии. До настоящего времени внимание исследователей фокусировалось на повышении эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую в ОСЯ методом проб и ошибок, на попытках найти подходящие материалы и технологии для высокоэффективных ОСЯ. Значительный прогресс в этом направлении позволил достичь значений эффективности ОСЯ, сравнимых с коммерческими батареями на основе аморфного кремния [1, 2]. В стандартной ОСЯ адсорбция света в фотоактивном слое приводит к образованию экситонов, которые могут диссоциировать на границе донор/акцептор с образованием свободных носителей заряда [3]. Наибольшая эффективность преобразования энергии достигнута в батареях, организованных по принципу объемного гетероперехода, при котором активный слой получается смешиванием донора и акцептора. С точки зрения морфологии необходимо создать максимальную площадь гетероперехода в объеме фотоактивного слоя для максимальной диссоциации экситонов, а также обеспечить создание непрерывных, по возможности коротких путей для обеспечения транспорта носителей заряда к электродам. Таким образом, эффективность ОСЯ критически зависит от наноструктуры фотоактивного слоя, поверхностей раздела, типа электродов и в целом архитектуры прибора (рис. 1) [4].

Недавно были разработаны ОСЯ с эффективностью, превышающей 10 % [2], что уже достаточно для коммерческого использования. Однако остается другая проблема: как обеспечить фотохимическую стабильность ОСЯ на протяжении длительного времени.

В связи с повышением эффективности органических солнечных ячеек на основе объемного гетероперехода становится все более важным исследовать и понять их кинетику деградации, прогнозировать их срок службы и найти пути для улучшения стабильности. На сегодняшний день проведено очень мало исследований, касающихся времени службы ОСЯ под воздействием света, хотя можно отметить некоторые работы, в которых измерялась стабильность солнечных ячеек под воздействием

солнечного излучения [5–8]. В частности, обнаружено, что солнечная ячейка на основе PCDTBT:PC70BM деградирует примерно на 20 % в первые 100–200 ч под воздействием солнечного света, а затем наблюдается стабилизация [5]. Ячейки на основе P3HT:PCBM проявляют относительно более стабильные свойства [6]. Очевидно, что различные материалы имеют разные свойства деградации и, следовательно, более глубокое понимание механизмов деградации может помочь синтезировать и изготавливать материалы с более длительным сроком службы.

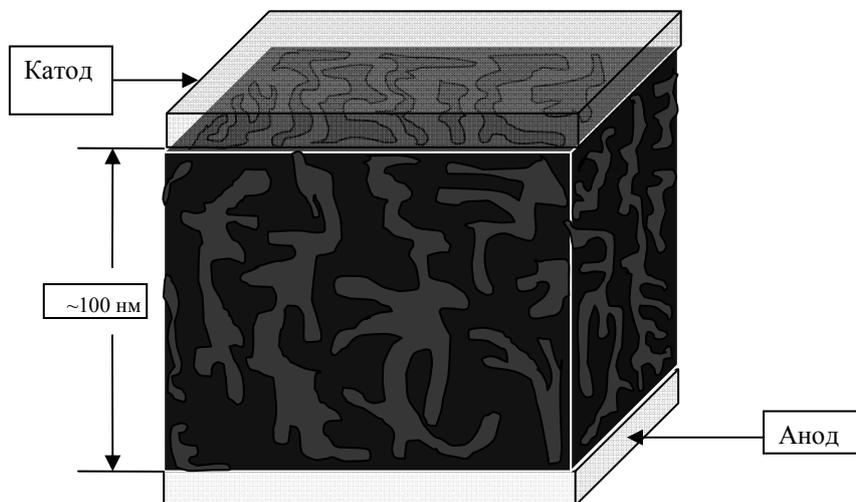


Рисунок 1. Схема ОСЯ на основе объемного гетероперехода

Как уже указывалось выше, знание о времени жизни новейших образцов ОСЯ к настоящему моменту весьма ограничено и только начинает развиваться. В общем случае во время старения прибора из вольт-амперных характеристик (ВАХ) прибора вычисляются различные параметры, такие как ток короткого замыкания  $I_{sc}$ , фактор заполнения FF, напряжение разомкнутой цепи  $V_{oc}$ , эффективность, сопротивления, и, таким образом, может быть обнаружена причина уменьшения эффективности. Подобным образом ОСЯ может быть подвержена действию кислорода, УФ облучению и т.д. [9]. Такие исследования документируют изменения эффективности прибора, но практически не позволяют идентифицировать микроскопические механизмы происходящих физических и химических процессов. В частности, почти не исследовались поверхности раздела электродов и их изменения при деградации. Важными свойствами поверхностей раздела являются площадь, шероховатость, наличие локальных разделений фаз, изменений химического состава, адгезия слоев и т.д. Между тем, стабильность поверхностей раздела является важным фактором, влияющим на время жизни ОСЯ. Например, существуют признаки того, что при старении прибора могут наблюдаться диффузия металла, окисление и деламинация, что существенно влияет на срок службы ОСЯ [10]. Изучение ОСЯ требует срочного внимания к проблеме идентификации и устранения механизмов деградации.

#### *Экспериментальная часть*

Изготовление органических солнечных ячеек выполнялось на оборудовании лаборатории солнечной энергетики NLA Назарбаев Университета, которое включает в себя двойной перчаточный бокс с расположенными внутри центрифугой и устройством термического напыления верхнего электрода. С использованием данного оборудования получены образцы органических солнечных батарей на основе смеси тиофена (P3HT) и фуллерена (PC60BM). Структура законченной солнечной батареи включает в себя стекло, оксид олова-индия (ITO), центрифугированный слой PEDOT:PSS (дырочный транспортный слой), центрифугированный фотоактивный слой, состоящий из смеси донора и акцептора, и термически напыленный верхний алюминиевый электрод. На образцы, предназначенные для исследований различными видами микроскопии, верхний электрод не наносится. Все основные процессы проводились в перчаточном боксе, заполненном азотом, что позволяет избежать контакта с воздухом.

Процесс сборки ОСЯ включает в себя следующие основные шаги:

- 1) очистка подложек;
- 2) нанесение слоя PEDOT:PSS;

- 3) нанесение фотоактивного слоя РЗНТ:РС60ВМ;
- 4) напыление Al электрода;
- 5) отжиг ячейки.

Первые два этапа сборки ячеек производились на открытом воздухе, а остальные — в перчаточном боксе с азотом. В качестве подложки использовались стеклянные подложки (2×2 см), наполовину покрытые ИТО с поверхностным сопротивлением 10–15 Ом/см<sup>2</sup>, которые служат верхним электродом.

В процессе очистки подложки вертикально помещались в УФ-ванну и последовательно, по 10 мин, промывались в ацетоне, в изопропиловом спирте и в деионизованной воде, после высушивались потоком азота. В конце, для удаления остатков органики с поверхности и увеличения смачиваемости, они подвергались УФ-озоновой обработке в течение 1 часа.

PEDOT:PSS наносился на очищенные подложки методом центрифугирования (spin-coating). Для получения качественной пленки PEDOT:PSS 50 мкл водного раствора PEDOT:PSS (Ossila) капалось на поверхность подложки, помещённой на центрифугу. Далее подложка раскручивалась с ускорением 500 об/сек<sup>2</sup> до скорости 2000 об/мин и выдерживалась в течение 2 мин. Затем с подложки с помощью ватной палочки удалялась небольшая часть пленки со стороны ИТО (анод ячейки). В конце подложка с нанесённой пленкой помещалась в перчаточный бокс с азотом и отжигалась при температуре 150 °С в течение 5 мин для улучшения структуры пленки и электротранспортных свойств.

Фотоактивный слой РЗНТ:РС60ВМ также наносился центрифугированием. Была проделана работа по оптимизации условий нанесения фотоактивного слоя для получения ячеек с КПД более 1 %. Для этого использовались различные варианты растворителей (хлорбензол, дихлорбензол и их смесь), весовых соотношений РЗНТ:РС60ВМ (1:1, 1:0,8 и т.д.), режима вращения подложки. Для получения эффективных ячеек в наших условиях фотоактивный слой наносился согласно следующей методике: 30 мг смеси РЗНТ:РС60ВМ в соотношении 1:0.65 (Solaris) растворялось в 1 мл хлорбензола (Sigma-Aldrich). Раствор выдерживался при температуре 45 °С при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке с подогревом не менее 12 часов. После этого раствор фильтровался 0,45 микрометровым фильтром. Приготовленный раствор в количестве 25 мкл капался на подложку, вращающуюся со скоростью 2000 об/мин и выдерживался при этой скорости более 20 с для полного испарения растворителя. Затем, аналогично с нанесением PEDOT:PSS, со стороны ИТО удалялась небольшая часть пленки.

Алюминиевый электрод толщиной 120 нм наносился термическим напылением в вакууме на установке Kurt J. Lesker, встроенной в перчаточный бокс. Напыление производилось в вакууме  $\sim 10^{-5}$  Па со скоростью 0,2 нм/с.

На последнем этапе подложки отжигались в атмосфере азота при температуре 150 °С в течение 15 мин для улучшения кристалличности РЗНТ и качества пленки в целом. Некоторые ячейки после нанесения Al электрода не отжигались с целью определения влияния отжига на фотовольтаические показатели ячеек. После приготовления все образцы хранятся в перчаточном боксе, который защищает их от неконтролируемой деградации.

Произведен монтаж экспериментальной установки для деградации образцов органических солнечных батарей с помощью УФ-излучения. Для этого УФ-лампа с двумя переключаемыми длинами волн в УФ-диапазоне (365 и 254 нм) была помещена в перчаточный ящик с азотной атмосферой. После этого поток излучения лампы был откалиброван с помощью радиометра. Образцы батарей на основе РЗНТ:РСВМ были выдержаны под УФ-излучением с длиной волны 254 нм и потоком излучения 15 мкВт в течение 1-го, 2-х и 3-х часов.

Структура фотоактивных пленок РЗНТ:РСВМ исследовалась на атомно-силовом микроскопе (Multimode SPM with all standard modes for electrical, mechanical and other properties with nanometer resolution (AIST-NT)). Вольтамперные характеристики (ВАХ) ячеек измерялись на измерителе Keithley 2400 под стандартным симулированным солнечным излучением AM 1.5, 100 мВ/см<sup>2</sup> (PET PHOTO Emission TECH., INC.).

### *Результаты и обсуждение*

Нами исследована структура фотоактивных пленок РЗНТ:РСВМ, нанесенных центрифугированием на стекло/ИТО/PEDOT:PSS различными методами атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рисунке 2 показаны поверхность и структура пленки, измеренные АСМ.

Такая структура характерна для подобных пленок, что подтверждается данными различных групп, опубликованными в литературе.

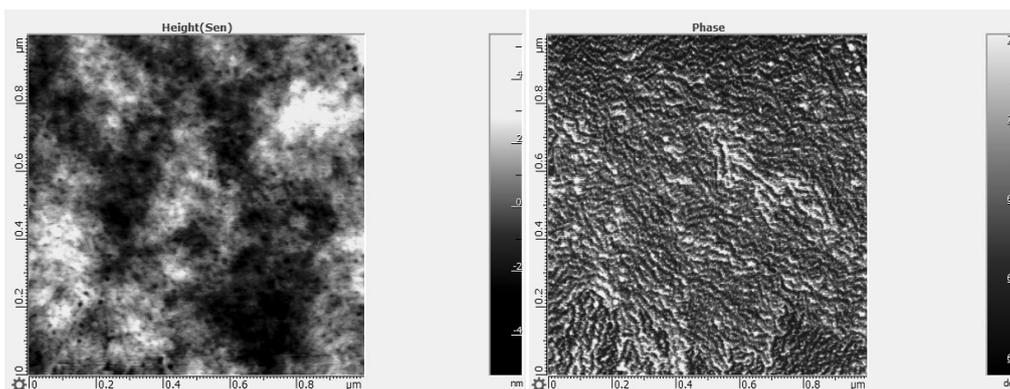


Рисунок 2. Фотоактивная пленка РЗНТ:PCBM. Рельеф поверхности и фазовый контраст, измеренные АСМ, до деградации

Полученные результаты показывают, что структура пленки после облучения практически не изменилась даже после 3-х часов под максимально возможным в нашей установке УФ потоком излучения (рис. 3). Это может быть связано либо с недостаточной мощностью источника, либо деградация не привела к изменению структуры (произошло химическое изменение).

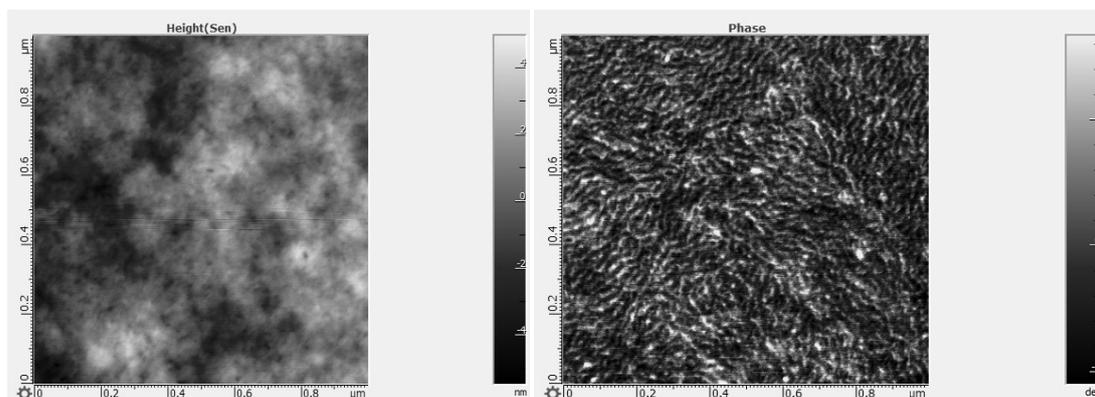


Рисунок 3. РЗНТ:PCBM. Рельеф поверхности и фазовый контраст, измеренные АСМ, после 3 часов под УФ-излучением

Помимо измерения рельефа поверхности и фазового контраста (отражающего локальные свойства поверхности, вызывающие диссипации энергии при взаимодействии осциллирующего зонда с образцом в таппинг-режиме) мы использовали режим измерения локального тока с АСМ, оснащенным проводящим зондом, покрытым слоем золота. В этом случае, согласно энергетической диаграмме, мы регистрируем преимущественно дырочный ток через полимер с разрешением лучше 10 нм (оценка основана на использовании контактной теории Герца). Полученные данные о растекании тока на поверхности, представленные на рисунке 4, показывают структуру, похожую на структуру, видимую в фазовом контрасте. Несмотря на шум, вызванный, по-видимому, условиями измерения тока (на воздухе), можно различить вытянутые фибриллярные структуры на изображениях локального тока (рис. 4) в обоих образцах: до обработки и после обработки УФ в течение 3-х часов. Данные результаты показывают, что фибриллы на рисунках 5 и 6 отражают распределение донора и акцептора в смеси РЗНТ: PCBM. Малый поперечный размер фибрилл (десятки нанометров) сравним с длиной пробега экситона в компонентах, что должно обеспечивать хорошую эффективность преобразования энергии.

Для выявления возможных изменений структуры в образцах под действием УФ был использован очиститель поверхности с мощным источником УФ излучения. Обработка образцов этим источником производилась на воздухе в течение 15 мин. Результаты показывают значительное изменение структуры поверхности и полное исчезновение тока в образцах (рис. 5). Это может быть вызвано не только мощным УФ излучением, но и действием озона, образующегося в этом эксперименте.

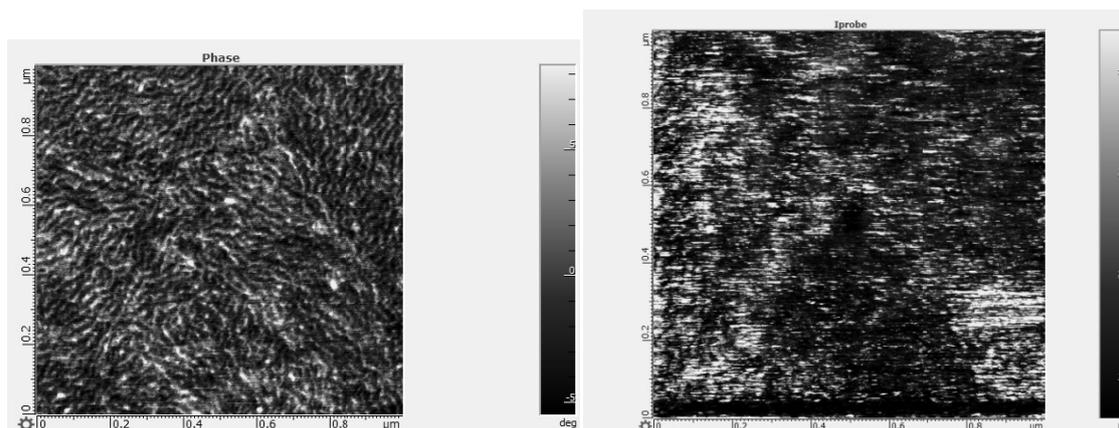


Рисунок 4. Распределения тока, измеренные АСМ на поверхности пленки РЗНТ:РСВМ до (справа) и после облучения УФ (слева)

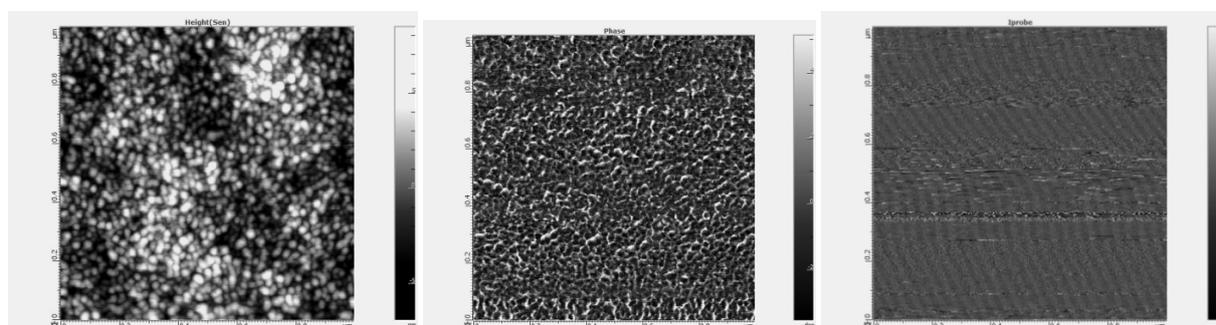


Рисунок 5. РЗНТ:РСВМ после 15 минут облучения УФ-излучением в обычных условиях в мощном озоновом очистителе поверхности. Рельеф поверхности, фазовый контраст и распределение тока, измеренные АСМ

На рисунке 6 показана вольтамперная характеристика (ВАХ) свежеприготовленных ячеек. В таблице 1 даны фотовольтаические показатели ячеек, где  $U_{XX}$  — напряжения холостого хода (далее — фотонапряжения);  $J_{K3}$  — плотность тока короткого замыкания (плотность тока);  $FF$  — фактор заполнения;  $\eta$  — эффективность преобразования световой энергии в электрическую (далее эффективность).

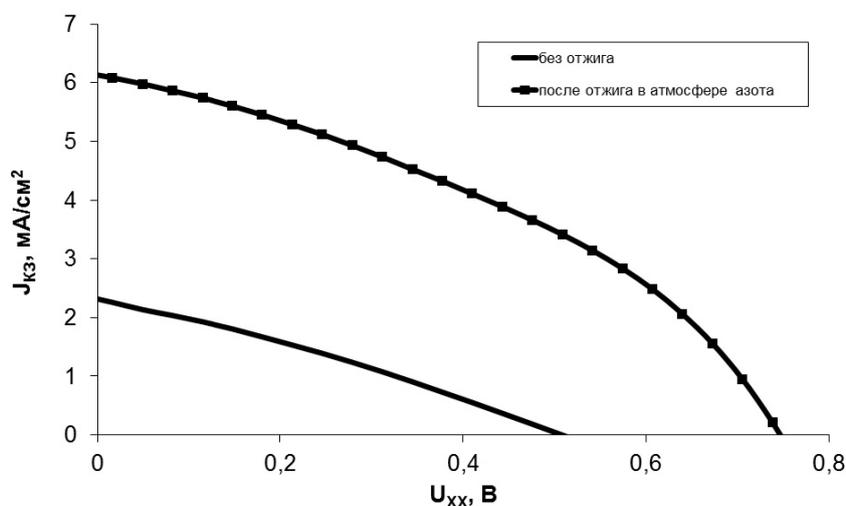


Рисунок 6. ВАХ отожженных и неотожжённых ячеек

**Фотовольтаические показатели отожженных и неотожжённых ячеек**

Режим	$U_{XX}$ , В	$J_{K3}$ , мА/см <sup>2</sup>	$FF$	$\eta$ , %
Без отжига	0,51	2,3	30	0,4
С отжигом	0,74	6,2	38	1,8

Как и ожидалось, отжиг ячеек после напыления значительно улучшает фотовольтаические показатели ячеек. Мы наблюдаем увеличение фотонапряжения в 1,5 раза, плотности тока — в 2,5–3 раза и эффективности ячеек — в 4–5 раз. Однако отжиг не привел к значительному улучшению фактора заполнения. Фактор заполнения характеризует качество ячейки в целом и зависит от омического сопротивления каждого слоя — от ИТО до Al. Для улучшения этого показателя ячейки планируется на следующих этапах задачи далее оптимизировать процесс изготовления ячеек.

Так как измерения ВАХ проводились на воздухе, мы сравнили, насколько ухудшаются показатели ячеек в таких условиях. На рисунке 7 и в таблице 2 представлены ВАХ и фотовольтаические показатели свежеприготовленной ячейки и этой же ячейки после нахождения на открытом воздухе в течение трех часов. Видно, что в целом показатели ячеек ухудшаются со временем их пребывания на открытом воздухе. Эффективность ячеек снизилась на 12 процентов после трех часов на воздухе. При этом мы наблюдаем, что незначительно увеличилось фотонапряжение.

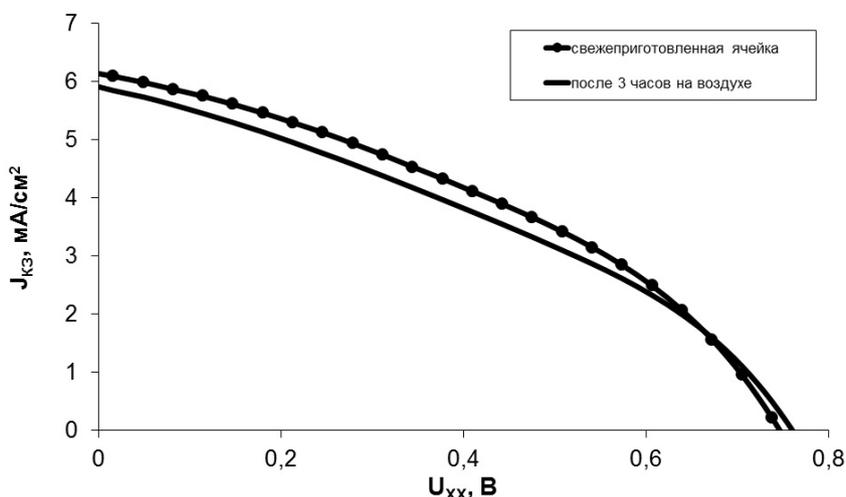


Рисунок 7. Изменения ВАХ ячейки после воздействия воздуха

**Фотовольтаические показатели ячеек после воздействия воздуха**

Режим	$U_{XX}$ , В	$J_{K3}$ , мА/см <sup>2</sup>	$FF$	$\eta$ , %
Свежеприготовленная	0,74	6,2	38	1,8
После трех часов на открытом воздухе	0,76	5,9	35	1,6

*Заключение*

Получены образцы органических солнечных батарей на основе РЗНТ:РСВМ с эффективностью около 2 %. Исследовано влияние различных факторов на фотовольтаические показатели ячеек. Собрана и откалибрована установка по деградации солнечных батарей ультрафиолетовым излучением в инертной атмосфере. Получены образцы деградированных органических солнечных батарей и исследована их структура различными методами атомно-силовой микроскопии. Не выявлено изменений в структуре фотоактивного слоя после деградации примененными методами микроскопии. Значительные изменения в структуре фотоактивного слоя и полная деградация выявлены после деградирования на воздухе с использованием мощного УФ очистителя поверхности.

## Список литературы

- 1 He Z., Zhong C., Su S., Xu M., Wu H., Cao Y. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure // *Nature Photonics*. — 2012. — No. 6. — P. 591–595.
- 2 You J., Dou L., Yoshimura K., Kato T., Ohya K., Moriarty T., Emery K., Chen C.-C., Gao J., Li G., Yang Y. A polymer tandem solar cell with 10.6 % power conversion efficiency // *Nature Commun.* — 2013. — No. 4 — P. 1446.
- 3 He Z. et al. Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage // *Nature Photon.* — 2015. — No. 9. — P. 174–179.
- 4 Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J.C. Plastic Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* — 2011. — No. 11. — P. 15–26.
- 5 Hoppe H., Sariciftci N.S. Organic solar cells: an overview // *J. Mater. Res.* — 2004. — No. 19. — P. 1924.
- 6 Collins B.A., Li Z., Tumbleston J.R., Gann E., McNeill C.R., Absolute H. Measurement of Domain Composition and Nanoscale Size Distribution Explains Performance in PTB7:PC71BM Solar Cells // *Ade, Adv. Energy Mater.* — 2013. — No. 3. — P. 65.
- 7 van Bavel S., Veenstra S., Loos J. Absolute Measurement of Domain Composition and Nanoscale Size Distribution Explains Performance in PTB7:PC71BM Solar Cells // *Macromol. Rapid Commun.* — 2010. — No. 31. — P. 1835–1845.
- 8 Yang X., Loos J., Veenstra S.C., Verhees W.J.H., Wienk M.M., Kroon J.M., Michels M.A.J., Janssen R.A.J. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells // *Nano Lett.* — 2005. — No. 5. — P. 579–583.
- 9 Peters C.H., Sachs-Quintana I.T., Mateker W.R., Heumueller T., Rivnay J., Noriega R., Beiley Z.M., Hoke E.T., Salleo A., McGehee M. The Mechanism of Burn-in Loss in a High Efficiency Polymer Solar Cell // *Adv. Mater* — 2012. — No. 24. — P. 663.
- 10 Alekseev A., Hedley G.J., Al-Afeef A., Ageev O.A. Samuel. Morphology and local electrical properties of ptb7:PC71bm blends // *J. Mater Chem. A.* — 2015. — No. 3. — P. 8706–8714.
- 11 Hauch J.A., Schilinsky P., Choulis S.A., Childers R., Biele M., Brabec C.J. Flexible organic P3HT:PCBM bulk-heterojunction modules with more than 1 year outdoor lifetime // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* — 2008. — Vol. 92. — P. 727–731.
- 12 De Bettignies R., Leroy J., Firon M., Sentein C. Accelerated lifetime measurements of P3HT:PCBM solar cells // *Synth. Met.* — 2006. — Vol. 156. — P. 510–513.
- 13 Manceau M., Chambon S., Rivaton A., Gardette J.-L., Guillerez S., Lemaitre N. Effects of long-term UV-visible light irradiation in the absence of oxygen on P3HT and P3HT:PCBM blend // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* — 2010. — Vol. 94. — P. 1572–1577.
- 14 Street R.A., Krakarais A., Cowan S.R. Recombination through different types of localized states in organic solar cells // *Adv. Func. Mater.* — 2012. — Vol. 22. — P. 4608.
- 15 Street R.A. Localized state distribution and its effect on recombination in organic solar cells // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 84. — P. 075208.
- 16 Street R.A., Song K.W., Northrup J.E. Photoconductivity measurements of the electronic structure of organic solar cells // *Phys. Rev B.* — 2011. — Vol. 83. — P. 165207.
- 17 Bhattacharya J., Mayer R.W., Samiee M., Dalal V.L. Photo-induced changes in fundamental properties of organic solar cells // *Appl. Phys. Lett.* — 2012. — Vol. 100. — P. 193501.
- 18 Bhattacharya J., Samiee M., Mayer R.W., Dalal V.L. Physics of degradation of organic solar cells // *Proc. Of 50th. IEEE International reliability Physics Symposium, RPS Conf.* — 2012.

Б.Р. Ильясов, А.М. Алексеев, Н.Х. Ибраев, Т.М. Сериков, А.Т. Едрисов

### Органикалық күн ұяшықтарының деградациясын зерттеу

Мақалада ПӘК 2 %-ға тең P3HT: PCBM негізінде органикалық күн ұяшықтары алынды. Атомдық күшті микроскопияның әр түрлі әдістері көмегімен фотоактивті P3HT:PCBM қабыршағы құрылымына ультракүлгін сәулесінің әсері зерттелді. Фотоактивті қабыршақты құрылымының толық деградациясы мен өзгерулері тек өте қуатты ультракүлгін сәулесімен ауа ортасында сәулелендіру кезінде ғана байқалатындығы дәлелденді. Сонымен қатар күн ұяшықтарының деградациясы зерттелді. Күн ұяшықтарының ультракүлгін сәулесімен үш сағат сәулелендіру кезінде оның тиімділігі 12 % дейін төмендегені белгілі болды.

B.R. Ilyassov, A.M. Alekseev, N.Kh Ibrayev, T.M. Serikov, A.T. Yedrissov

### The study of degradation of organic solar cells

In this work, samples of organic solar cells based on P3HT: PCBM were obtained with efficiency of about 2 %. The influence of ultraviolet radiation on the structure of the photoactive layer of P3HT: PCBM was investigated by various methods of atomic force microscopy. Significant changes in the structure of the photoactive layer and the complete degradation were detected only after exposure to air using a powerful UV emission. The degradation of solar cells in the air was also studied. It has been established that efficiency the cells is reduced by 12 percent after three hours of irradiation on air.