

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.В.
ЛОМОНОСОВА, ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

“ π - сопряженные полимеры и фотоэлементы на их основе”

**Курсовая работа по физике студента 218
Гамова Артемия Львовича**

23.04.2013

Введение.

В 21 веке человечество все больше уделяет внимания альтернативным источникам энергии, в связи с уменьшением ископаемых ресурсов, запасы которых на земле конечны, с увеличением их цены. Атомная энергетика теряет доверие людей в связи с авариями на Чернобыльской и на Фукусимской АЭС. В Германии хотят постепенно до конца 2022 года полностью отказаться от производства ядерной энергии. Запасы Солнечной энергии неисчерпаемы, при этом средняя дневная сумма солнечной радиации на средних широтах составляет 3 кВтч/м^2 , поэтому солнечные батареи уже давно развиваются быстрыми темпами. Сейчас наиболее изучены фотовольтаические элементы на основе неорганических полупроводников, например кремния. На сегодняшний день они имеют наибольший КПД (около 20%). Кремний это очень распространенный неметалл, но производство фотоэлементов на его основе является очень трудоемким и затратным процессом, требующим высокой вакуум и высокую химическую чистоту компонентов. Из-за этого цена солнечной электроэнергии в 2-5 раз выше, чем электроэнергия, полученная из обычных источников энергии. В связи с этим солнечные батареи экономически оправданы лишь в редких случаях (например, на космических аппаратах). Сейчас активно исследуют фотовольтаические элементы на основе органических полимеров. С 1990 годов их КПД вырос с 1% до 8%, что все равно ниже органических полимеров, но в тоже время у полимерных фотоэлементов есть свои плюсы [1]. Это, например, дешевизна и скорость производства, обусловленная другими методами создания полимерных пленок. Полимеры можно растворить, а потом нанести тонким слоем, а не напылять, при этом не нужен вакуум и производство является более экологичным. Полимерные пленки тонкие (всего 100нм), гибкие[2].

Строение верхних энергетических уровней полимеров, используемых в фотоэлементах.

В сопряженных системах дискретные уровни превращаются в зоны.

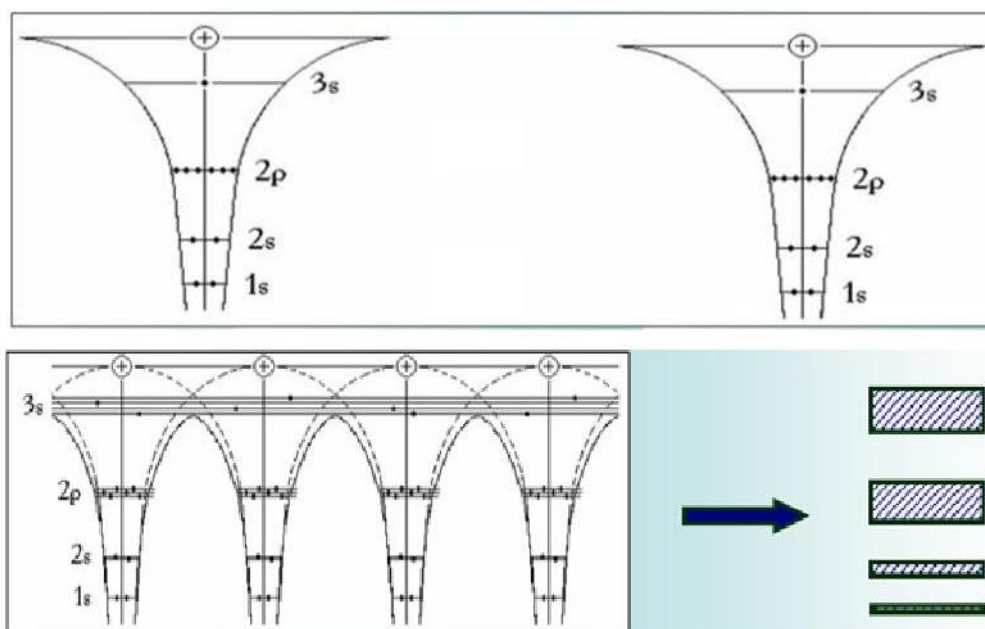


Рис. 1: Модификация энергетических уровней в квантовой системе нескольких атомов.

Расположение электронов по зонам аналогично их расположению в полупроводниках.

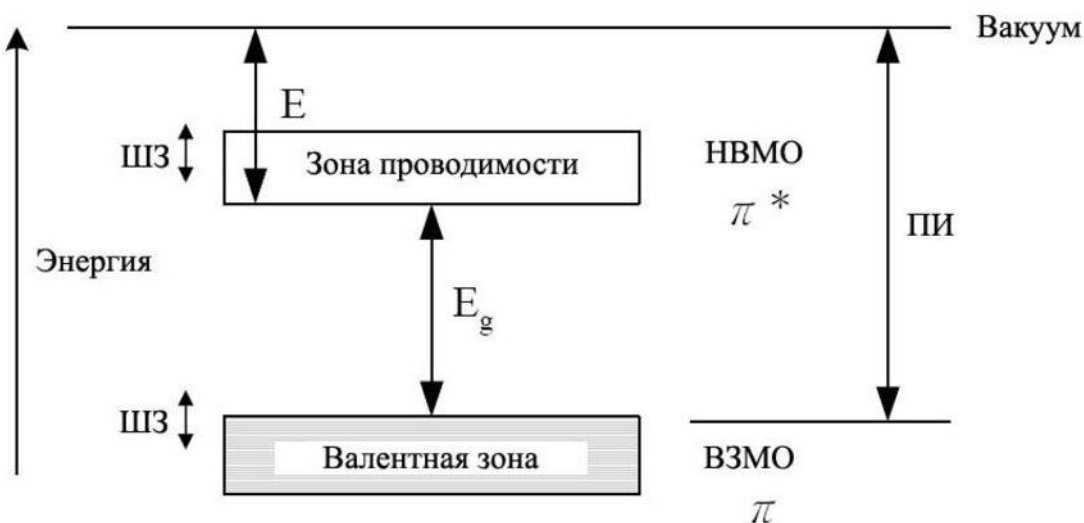


Рис. 2: Электронные параметры сопряженных полимеров.

Обозначения на рисунке:

Eg (Energy gap) – ширина запрещённой зоны;

E – сродство электрона;

ПИ (IP) – потенциал ионизации;

НВМО (LUMO) – низшая вакантная молекулярная орбиталь;

ВЗМО (HOMO) – высшая занятая молекулярная орбиталь;

ШЗ – ширина зоны;

Потенциал ионизации – минимальная энергия, необходимая для того, чтобы переместить электрон с верхнего уровня валентной зоны в вакуум. **E** – энергия, необходимая для того, чтобы переместить электрон из вакуума на нижний уровень зоны проводимости, также называется сродством электрона. ВЗМО и НВМО у сопряжённых полимеров соответствуют валентной зоне и зоне проводимости у полупроводников;

Ширина запрещённой зоны – наименьшая энергия между π (ВЗМО) и π^* (НВМО) связями.

Строение органических фотоэлементов.

Сейчас наиболее эффективные фотоэлементы состоят из нескольких слоев тонких пленок. Обычно на прозрачную подложку (например, стекло) с нанесенным ITO (оксид индия олова) (примерная толщина 200нм) наносят слой PEDOT:PSS (примерная толщина 45нм), далее наносят активный слой (около 100нм), который покрывается металлическим электродом.

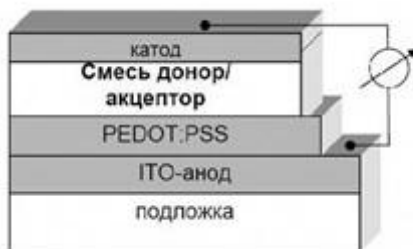


Рис.3 :Схематическая структура батареи с объемным гетеропереходом.

Активный слой состоит из смеси 2 материалов: ДОНОРА и АКЦЕПТОРА электронов. Хорошим АКЦЕПТОРОМ электронов служит фуллерен C_{60} . Но поскольку фуллерен плохо растворяется в органических растворителях, обычно используют его производные, такие как $PC_{61}BM$ ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester). Иногда используют $PC_{71}BM$ - аналогичное вещество для другой аллотропной модификации углерода C_{70} , которая больше поглощает в видимом диапазоне [4].

В то время как АКЦЕПТОРОМ электронов обычно является $PC_{61}BM$, ДОНОРОМ выступают различные органические полимеры именно исследованию различных полимеров, выступающих в роли ДОНОРА электронов, и посвящено большинство работ. Активный слой состоит из смеси $PC_{61}BM$ и ДОНОРА, тщательно перемешанных между собой. Это дает максимально возможную площадь контакта между ДОНОРОМ и АКЦЕПТОРОМ.

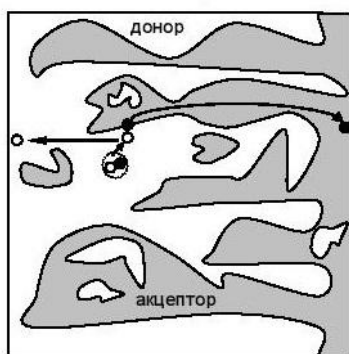


Рис. 4: Объемный гетеропереход.

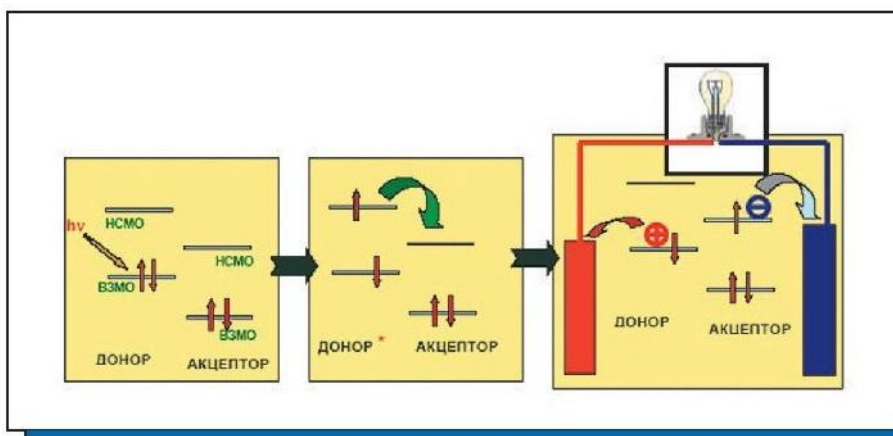


Рис. 5: Схема, иллюстрирующая работу органического фотовольтаического устройства. Под действием света происходит фотоиндуцированное разделение зарядов между донорным и акцепторным компонентами с последующей их миграцией к электродам.

Процессы, происходящие при поглощении фотонов фотоэлементом.

Рассмотрим процессы, происходящие при поглощении фотонов фотоэлементом. Фотоны поглощаются ДОНОРОМ, при этом электрон, приобретая энергию фотона, переходит с ВЗМО на НСМО, и образуется экситон (связанное состояние электрона и дырки, находящиеся на НСМО и ВЗМО соответственно). Энергия экситонов, образующихся в органических солнечных фотоэлементах, около 200 мЭв, это примерно в 10 раз больше, чем у неорганических фотоэлементов. У электрона есть возможность испустить квант света и вернуться обратно в валентную зону (экситонный переход). Если до этого момента экситон успеет достичь границы раздела ДОНОР/АКЦЕПТОР, он может перейти с НСМО ДОНОРА на НСМО АКЦЕПТОРА (поскольку

это энергетически выгодно), при этом на место дырки на ВЗМО донора придет электрон с металлического электрода. В батареях с объемным гетеропереходом разделение экситонов происходит во всем объеме, поэтому вероятность их разделения достаточно высока.

Стекло с напыленным ITO служит анодом, пропускающим свет. Слой PEDOT:PSS наносят для лучшего электрического контакта между активным слоем и ITO [4].

Вольтамперные характеристики солнечных фотоэлементов.

Солнечные фотоэлементы характеризуются вольтамперной характеристикой. Она снимается при освещении пробной ячейки имитатором солнечного света.

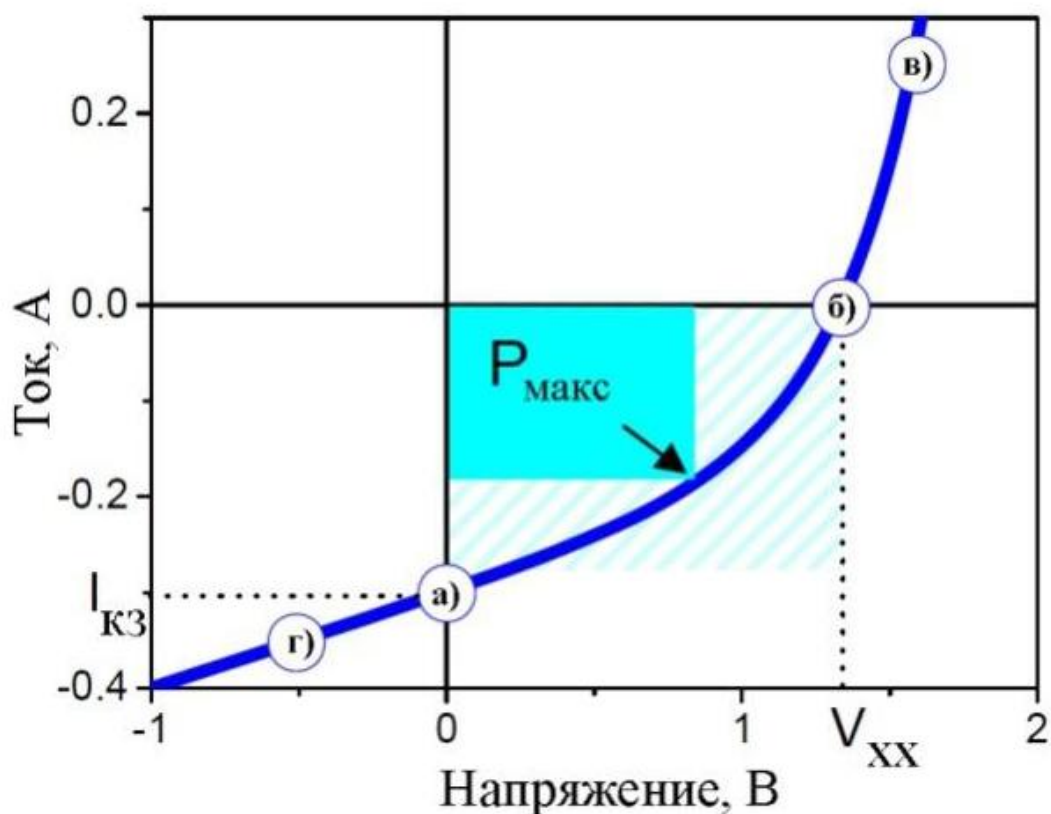


Рис. 6: Вольтамперная характеристика солнечного фотоэлемента.

Мощность, вырабатываемая фотоэлементом на единицу площади, определяется известной формулой.

$$P = V * J$$

При этом только на участке **а-б** фотоэлемент работает как источник. На участке **г** напряжение меняет знак, а на участке **в** сила тока. Точка P_{\max} отражает максимальную мощность производимую фотоэлементом на внешнюю нагрузку.

$$\Phi 3 = \frac{P_{\max}}{V_{\text{xx}} * J_{\text{кз}}}$$

$\Phi 3$ -фактор заполнения, обычно для полимерных фотоэлементов равен 0.2-0.7 (для прямой вольтамперной характеристики 0.25)

Таким образом КПД ячейки определяется формулой:

$$\eta = \frac{V_{\text{xx}} * J_{\text{кз}} * \Phi 3}{P_{\text{света}}}$$

а) Режим короткого замыкания. Ток, поступающий от солнечного фотоэлемента в отсутствие внешнего поля, называется током короткого замыкания. При этом диссоциация экситонов и перенос заряда происходят под действием встроенного потенциала. Этот потенциал соответствует разности работ выхода электродов. В полимерных солнечных фотоэлементах роль прозрачного электрода, как правило, играет ИТО ($A_{\text{вых}} = 4.7$ эВ). Что бы получить сильное внутреннее поле обычно используют другой электрод с меньшей работы выхода ($A_{\text{вых,Ca}} = 2.87$ эВ, $A_{\text{вых,Mg}} = 3.66$ эВ, $A_{\text{вых,Al}} = 4.24$ эВ).

Наибольший теоретический предел тока короткого замыкания ограничен количеством экситонов появляющимися в единицу времени. Так как $PC_{61}BM$ плохо поглощает свет в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне, основным абсорбентом солнечного света является ДОНОР. Примерно 70% солнечного света приходится на длины волн от 380 до 900 нм. Ширина запрещенной зоны ДОНОРА определяет минимальную энергию или максимальную длину волны поглощаемых фотонов. Таким образом, чтобы эффективно поглощать видимую часть солнечного спектра, ширина запрещенной зоны должна быть примерно 1.4-1.5 эВ. Можно уменьшать ширину запрещенной зоны и дальше, но это повлечет за собой увеличение энергии уровня ВЗМО у ДОНОРА, что отрицательно скажется на напряжении короткого замыкания.

б) Режим холостого хода. Напряжение, при котором ток равен нулю, называют напряжением холостого хода (V_{xx}). Ток короткого замыкания тесно связан с разницей энергии между ВЗМО ДОНОРА и НСМО АКЦЕПТОРА (то есть $PC_{61}BM$)[5]. В теории, полимеры с меньшим ВЗМО уровнем имеют большее напряжение холостого хода. Но в то же время ВЗМО уровень должен быть выше НСМО АКЦЕПТОРА как минимум на 0.3 эВ, что способствует диссоциации экситона и переносу заряда. Также напряжение холостого хода зависит от многих других показателей, таких как строение боковых звеньев, расстоянию между цепочками, морфологией активного слоя [6].

в) Режим прямого смещения. При $V > V_{\text{xx}}$ солнечный фотоэлемент работает как диод в прямом направлении

г) Режим обратного смещения. При $V < 0$ солнечный фотоэлемент работает как диод в обратном направлении.

Строение сопряженных полимеров.

В обычных полимерах валентные электроны связаны ковалентной связью типа sp^3 -гибридизации. Эти электроны имеют низкую подвижность, поэтому такие полимеры, как полиэтилен имеют очень низкую проводимость. Сопряженные полимеры содержат непрерывную цепочку ячеек из sp^2 -гибридизированного углерода. Когда перекрываются p-орбитали, возникает единое делокализованное облако, электроны в котором обладают большей подвижностью, поэтому сопряженные полимеры обладают анизотропной проводимостью, которая максимальна вдоль углеродного скелета. Из-за свойств анизотропии проводимость сильно зависит от степени кристаллизации. У неупорядоченного полимера проводимость намного меньше, чем у неорганических полупроводников. Так как электроны менее подвижны, дырки имеют большую проводимость. Наибольшее из полученных значений дырочной проводимости (μ_h) у органических полупроводников составляет около $15 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ ($\mu_h=450 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ у кремния). Электронная проводимость (μ_e) имеет меньшее значение $0.1 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ (у кремния $\mu_e=1400 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$).

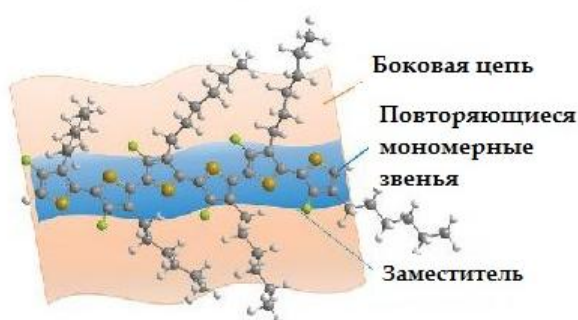


Рис. 7: Строение сопряженного полимера.

Основная полимерная цепь является самым главным компонентом полимера, так как именно от нее зависят основные характеристики солнечной батареи. Такие как, энергетические уровни, ширина запрещенной зоны, внутри и вне молекулярные взаимодействия. Уже исследованы сотни различных полимерных цепей, но до сих пор их разработка ведется эмпирическим путем[4].

Однако, боковые цепи не менее важны, так как отвечают за растворимость, смешивание с $PC_{61}BM$, а так же от них зависит молекулярный вес полимера. Но также боковые цепи могут разрывать π -сопряжение, уменьшая таким образом поглощение света и транспорт электронов.

Также для настройки физических параметров полимера, таких как энергетические уровни, ширина запрещенной зоны и проводимость, используются различные заместители (например, F, CN).

Основная цепь полимера.

Все сопряженные полимеры можно разделить на несколько основных типов отличающихся строением повторяющегося звена: **гомополимеры, полимеры типа донор-акцептор, полимеры с хиноидной связью**, а так же другие типы.

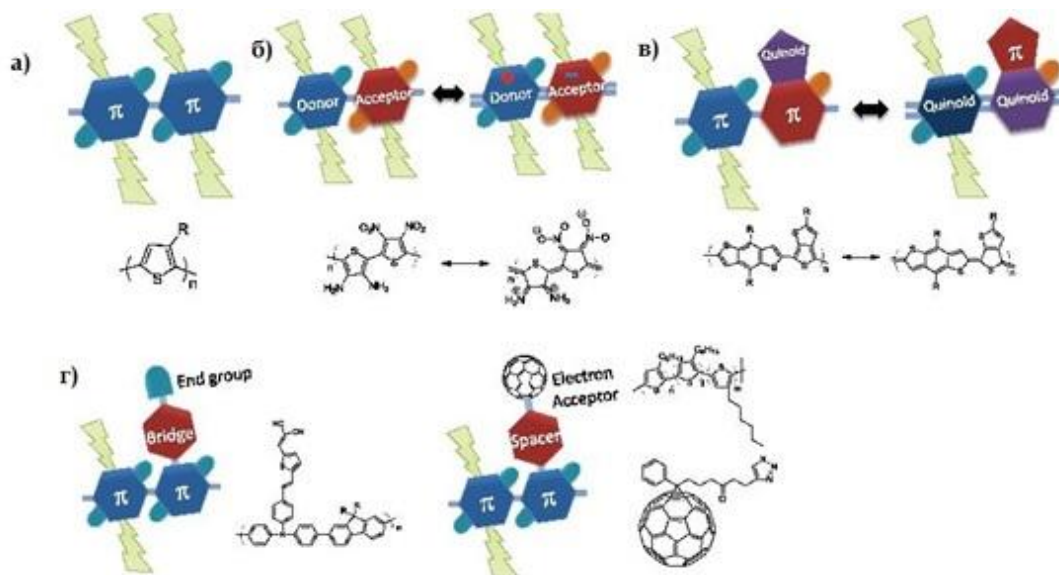


Рис. 8: Различные виды сополимеров: а)гомополимер б)Д-А полимер в)полимер с хиноидной связью г)другие виды.

Гомополимеры.

Повторяющееся звено гомополимера состоит из одного ароматического компонента или соединенных ароматических компонентов. Физические свойства такого полимера тесно связаны с внутренними характеристиками звена, проявляется сильное влияние пространственного разделения повторяющихся звеньев. Очень часто пространственные силы, действующие на соседние звенья, разрушают копланарность звеньев, что отрицательно влияет на ширину запрещенной зоны и на кристалличность полимера, ухудшая, таким образом, характеристики фотоэлемента. Наилучший полимер этого типа - это региорегулярный poly (3-hexylthiophene) (**РЗНТ**) с КПД более 5% [7].

Полимеры типа донор-акцептор.

С другой стороны, проще сконструировать полимер с узкой шириной запрещенной зоны с настраиваемыми энергетическими уровнями на основе донорно-акцепторного механизма. Повторяющееся звено Д-А (донорно-акцепторного) полимера состоит из насыщенного электронами донора и акцептора с недостатком электронов. Внутренний перенос заряда между донором и акцептором ведет к снижению ширины запрещенной зоны [8]. Этот метод был впервые продемонстрирован в 1993 году на примере сополимера 3,4-аминотиофена и 3,4-нитротиофена, ширина запрещенной зоны которых достигла 1.0 эВ. Внутренний перенос заряда способствует более сильной двойной связи. Поэтому полимерная цепочка становится более планарной, что способствует лучшей делокализации электронов вдоль полимерной цепочки. Это уменьшает ширину запрещенной зоны. Еще одна особенность Д-А полимера состоит в том что уровни ВЗМО и НСМО сильнее локализованы на доноре и акцепторе, соответственно [9]. Эта черта позволяет проводить индивидуальную настройку энергетических уровней и ширины запрещенной зоны Д-А полимеров. Например, малая ширина запрещенной зоны может

быть получена соединением более насыщенного электронами донора и акцептора с недостатком электронов, при этом ВЗМО и НСМО уровни можно настраивать, меняя способность донора отдавать электрон и акцептора принимать электрон [9]. Большинство сополимеров основаны на этом принципе и показывают КПД до 7% в солнечных батареях с объемным гетеропереходом [10].

Полимеры с хиноидной связью.

В полимерах хиноидного типа узкая ширина запрещенной зоны достигается другими средствами. Обычно 2 ароматических звена специфически соединены между собой таким образом, что бы резонансная величина первой ароматической структуры была выше (бензол, 1.56 эВ), чем второй (тиофен, 1.26 эВ). Это приводит к разрушению второй ароматической структуры (тиофена), и появлению хиноидной структуры. С того момента как энергия резонансной-хиноидной формы меньше, чем ароматической, стабилизирующая хиноидная форма будет уменьшать ширину запрещенной зоны сопряженного полимера.

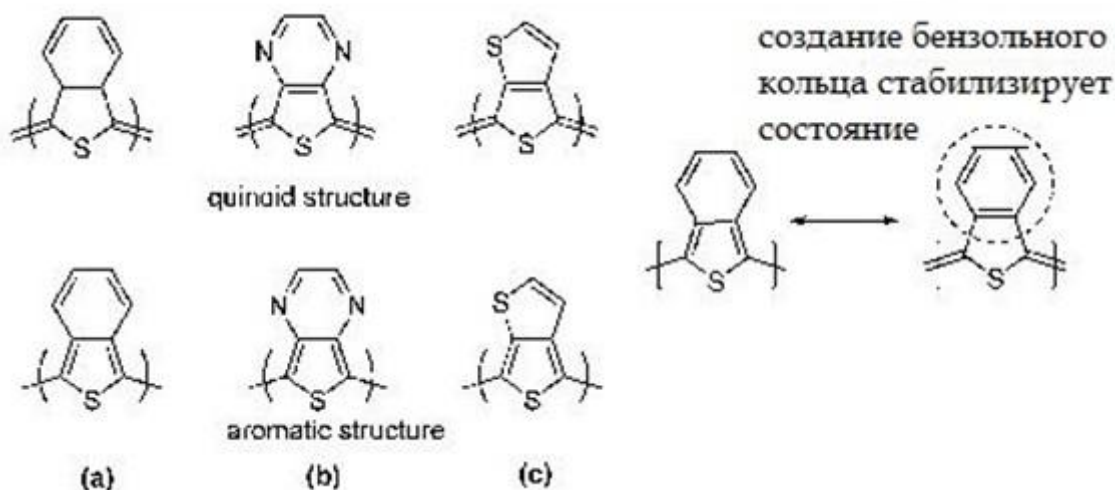


Рис. 9: Ароматическая и хиноидная структура поли(бензо[с]тиофена)(а), поли(тиено[3,4-в]пиразина)(б), и поли(тиено[3,4-в]тиофен)(с).

На рисунке показаны поли(бензо[с]тиофен)(ширина запрещенной зоны 1.1 эВ), поли(тиено[3,4-в]пиразин)(ширина запрещенной зоны 0.95 эВ), и поли(тиено[3,4-в]тиофен)(ширина запрещенной зоны 0.8-0.9 эВ). Основной недостаток полимеров с хиноидной структурой – это высокий уровень ВЗМО. Поэтому они показывают низкое напряжение холостого хода. Дальнейшее работы с различными заместителями могут понизить уровень ВЗМО, и увеличить КПД до 7% [11].

Полимеры с “мостом”.

Вместо того что бы вставлять акцепторную часть в цепь сопряженного полимера, для уменьшения ширины запрещенной зоны, в мостовых полимерах они содержатся как боковые группы с целью оптимизации поглощения света, преобразования и передачи заряда без какого либо препятствия с их стороны. Есть всего несколько различных примеров этих полимеров с мостовой связью [12].

Полимеры с “двойным кабелем”.

В полимерах с “двойным кабелем” АКЦЕПТОР (соединение фуллерена) соединяется ковалентной связью с ДОНОРОМ (сопряженный полимер). Плюсы такого метода состоят в большой зоне взаимодействия между ДОНОРОМ и АКЦЕПТОРОМ, если сравнивать с объемным гетеропереходом, отсутствие большого нежелательного разделения фаз, относительно стабильная морфология, и возможность варьировать компоненты,

взаимодействующие посредством двойного кабеля, и длину кабеля для наилучшей настройки электронного взаимодействия между ДОНОРОМ и АКЦЕПТОРОМ [13]. До сих пор КПД устройств на основе таких полимеров очень мал из-за быстрой рекомбинации зарядов, неэффективного переноса зарядов и низкого содержания АКЦЕПТОРА.

Концепция “слабый донор – сильный акцептор”.

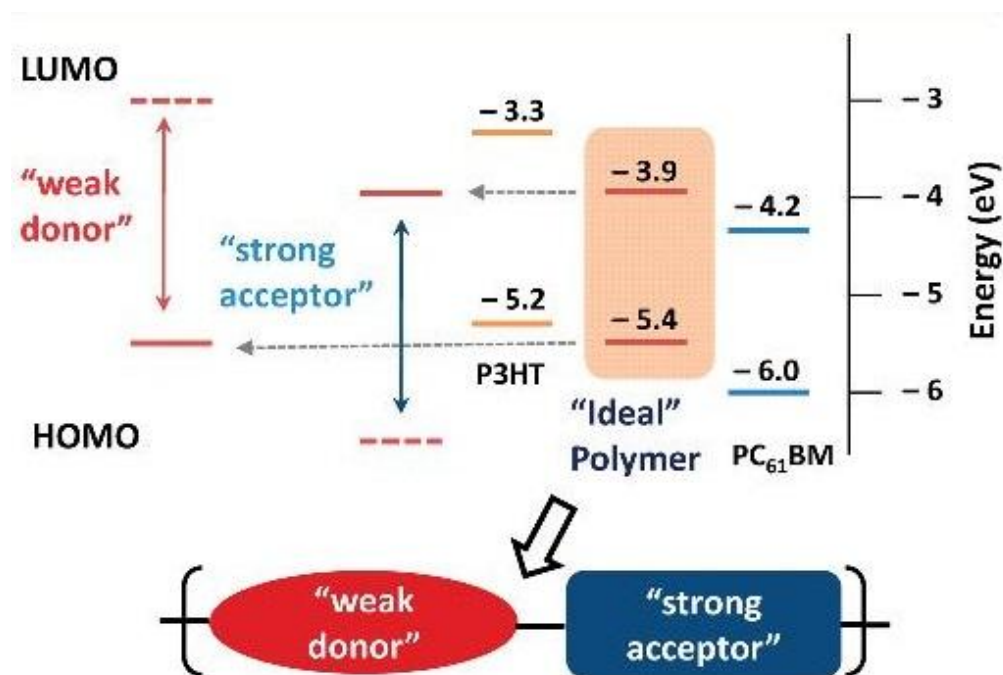


Рис. 10: Концепция “слабый донор – сильный акцептор”, схема энергетических уровней.

Полимеры Д-А типа обладают характерной чертой – возможностью практически независимой настройки энергетических уровней и ширины запрещенной зоны. Поэтому концепция “слабый донор – сильный акцептор” заключается в том, чтобы получить низкий уровень ВЗМО посредством слабого донора, а также малую ширину запрещенной зоны посредством сильного акцептора [9]. Мобильность зарядов, молекулярное взаимодействие и стабильность сопряженных полимеров может быть так же оптимизирована конструированием основной цепи полимера.

На рисунке 11 представлены примеры соединений доноров с тремя кольцами. Например, флуорен – одно из самых популярных соединений доноров, который используются в Д-А полимерах. Он обладает такими качествами, как хорошая температурная и химическая стабильность, высокая мобильность переносчиков заряда и высокий коэффициент поглощения света [7]. Также, центральное пятичленное кольцо флуорена не допускает пространственного разделения соседних бензольных колец, алкильные радикалы обычно прикрепляются к флуорену так, чтобы не увеличивать пространственное разделение. Все это ведет к образованию более планарной цепочки полимера, увеличению межмолекулярного взаимодействия. Флуорен является очень слабым донором из-за бензольных колец, в которых относительно мало электронов. Поэтому большинство сопряженных полимеров, имеющих в составе флуорен, имеют низко лежащий ВЗМО уровень (около -5.5 эВ) [11]. Как результат, фотоэлементы на основе таких полимеров имеют $V_{кз}$ около 1 В. Но в тоже время, ширина запрещенной зоны таких полимеров

достаточно велика, что ограничивает спектр поглощения и отрицательно влияет на КПД. Поэтому был разработан аналог тиофеновый аналог - флуорена циклопентадитиофен (СРТ). СРТ донор более насыщен электронами, чем флуорен, поэтому перенос заряда от СРТ донора к акцептору намного сильнее, что уменьшает ширину запрещенной зоны полимера (около 1.4 эВ). Ток короткого замыкания $J_{кз}$ у солнечных батарей на основе СРТ достигает 17мА/см² при правильной морфологии активного слоя. Такая сила тока короткого замыкания является одной из самых больших для полимерных солнечных батарей. Но с другой стороны насыщенность СРТ электронами увеличивает уровень ВЗМО до -5.2эВ, что снижает ток короткого замыкания до 0.5-0.6 В [3].

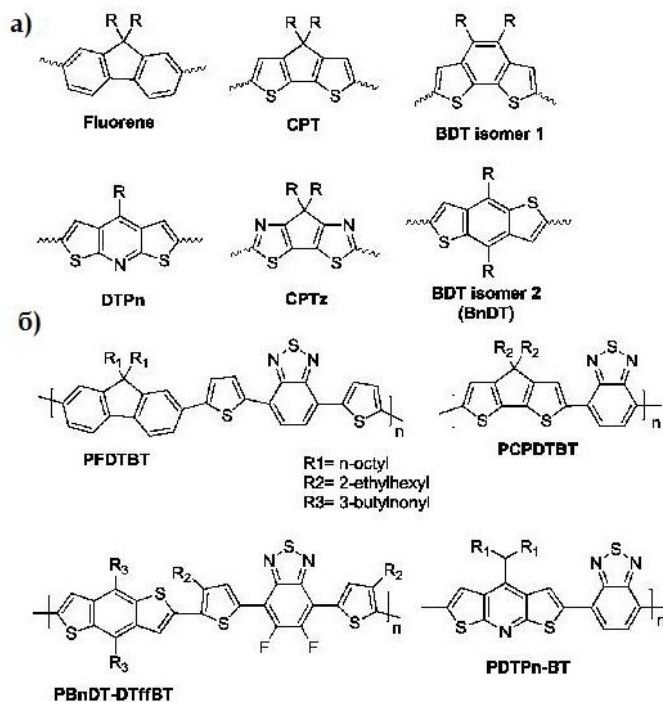


Рис. 11: а) Примеры соединений доноров, б) химические структуры соответствующих полимеров.

Полимер	Ширина запрещенной зоны(эВ)	Уровень НОМО(эВ)	$V_{хх}$ (В)	$J_{кз}$ (мА/см ²)	$\Phi\Phi$	КПД(%)
PFDTBT	1.9	-5.7	1.04	4.66	0.46	2.2
PCPDTBT	1.4	-5.3	0.62	16.2	0.55	5.5
PBnDT-DTffBT	1.7	-5.5	0.91	12.91	0.61	7.2
PDTpn-BT	2.1	-5.6	0.31	0.75	0.37	0.09
Si-PCPDTBT	1.4	-5.3	0.57	17.3	0.61	5.9
C-PCPDTBT	1.3	-5.3	0.37	15.5	0.48	2.7
PSiF-DBT	1.82	-5.4	0.90	9.5	0.51	5.4
PDTP-DTDP	1.13	-4.90	0.38	14.87	0.48	2.7
PCDTBT	1.9	-5.5	0.88	10.6	0.66	6.1
PGFDTBT	1.8	-5.6	0.79	6.9	0.51	2.8
P-Ge	1.69	-5.6	0.85	12.6	0.68	7.3

Таблица 1: Основные характеристики солнечных элементов на основе сопряженных полимеров.

При сравнении СРТ и флуорен становится ясно, что оптимальный вариант донора имеет большую способность отдавать электроны, чем флуорен, но меньшую, чем СРТ, что позволит иметь достаточно малую ширину запрещенной зоны и низколежащий уровень ВЗМО. Один из примеров – это BDT, который состоит из бензолового и двух тиофеновых колец. BDT имеет 2 изомера, более симметричный имеет более планарное строение. Батареи на базе BDT демонстрируют хорошее КПД около 6%. В частности, фотоэлемент с объемным гетеропереходом на основе PBnDT-DTffBT показали $V_{хх}$ около 0.9 В и $J_{кз}$ около 12 мА/см², с КПД 7% [14].

Заменяя центральный атом углерода на атом кремния, можно добиться увеличения КПД. Из-за схожего строения верхних оболочек атомов углерода и кремния, расположение энергетических уровней у (Si-PCPDTBT) и у (PCPDTBT) практически одинаковое. Но из-за большего размера атома кремния и большей длины C-Si связи, геометрия полимера изменяется, что ведет к большей упорядоченности полимера. Это увеличивает электронную и дырочную проводимость смеси Si-PCPDTBT/PC₇₁BM в 2-3 раза по сравнению со смесью PCPDTBT/PC₇₁BM. Поэтому наблюдается увеличение V_{xx} (от 0.37 до 0.57 В), $J_{кз}$ (от 15.5 до 17.3 мА/см²) и КПД до 5.9% для Si-PCPDTBT (по сравнению с 2.7% для PCPDTBT) [3].

Перспективы и задачи.

За последние 16 лет был достигнут большой прогресс в области органических полимерных фотоэлементов. Рекордный КПД был получен благодаря совместным усилиям исследователей (разработка и синтез) и компаний (оптимизация устройств). Были получены рекордно высокие показатели $J_{кз} = 17.3 \text{ мА/см}^2$, $V_{xx} = 1\text{В}$ и $\Phi\text{Э} = 70\%$. Конечно все эти характеристики были получены не в одном устройстве, но если их соединить в одной солнечной батарее можно получить КПД = 12%, что конечно не возможно. Реально возможно достижимый КПД для органических солнечных батарей пока оценивается в 11.7% (14.1% для тандемных) [15,16]. Так какой же максимальный КПД может быть получен для солнечной батареи на основе органических полимеров? Например, КПД фотоэлементов на основе copper indium gallium (di)selenide (CIGS) достигает 18.7%, и 13% для производимых серийно. Может ли КПД солнечных батарей достигнуть таких же значений?

- **Ток короткого замыкания.** Как видно из диаграммы, максимальный ток короткого замыкания достигается при ширине запрещенной зоны около 1.3 эВ. При такой ширине спектр поглощения максимально соответствует максимуму излучения солнца.

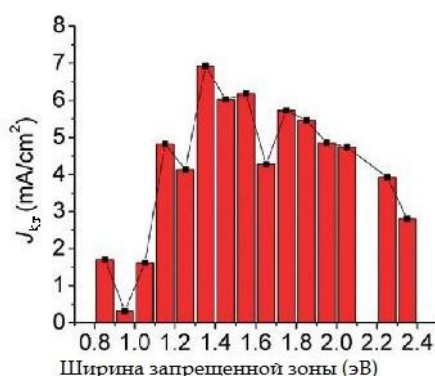


Рис. 12: Зависимость тока короткого замыкания от ширины запрещенной зоны.

Основные направления исследований для увеличения тока короткого замыкания:

Подбор наилучших структурных блоков в Д-А полимере.

Увеличение ширины поглощения полимера путем использования более чем 2 мономерных звеньев в сопряженном полимере.

Создание поглощающих материалов "н-типа". Самый хороший пример- PC₇₁ BM. Меньшая симметрия позволяет поглощать больше света в диапазоне от 300 до 600 нм по сравнению с PC₆₁ BM. И при использовании полимеров с малой шириной запрещенной зоны, поглощающих от 600 до 900 нм, использование PC₇₁ BM дает

прирост $J_{кз}$ до 20% по сравнению с $PC_{61} BM$. Поэтому практически все солнечные батареи с КПД от 7% содержат $PC_{71} BM$ [10,11].

Увеличение внешней квантовой эффективности. Внешняя квантовая эффективность достигает только 50-80% в современных батареях. Причины этого кроются в низкой подвижности зарядов и в неупорядоченной морфологии активного слоя. Эти параметры ограничивают толщину активного слоя 200 нм. При большей толщине слоя образовавшиеся заряды не смогут дойти до электродов. Поэтому необходимо увеличивать дырочную и электронную проводимость, улучшать морфологию, искать способы замедления или вообще устранения рекомбинации зарядов.

- **Напряжение холостого хода.** Аналогично с $J_{кз}$ $V_{хх}$ имеет максимум. Максимум $V_{хх}=1.02$ В при энергии НОМО -5.56 эВ.

Для улучшения характеристик солнечных батарей необходимо дальнейшее исследования природы $V_{хх}$, поиск новых акцепторов.

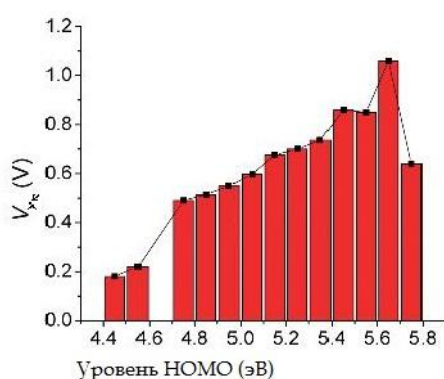


Рис. 13: График зависимости напряжения холостого хода от модуля энергии уровня НОМО.

- **Фактор Заполнения.** В то время как неорганические солнечные батареи имеют ФЗ около 75-80%, органические всего лишь 60%. Фактор заполнения сильно зависит от добавочного сопротивления (последовательного) и шунта (параллельного сопротивления). Из-за малой подвижности дырок и электронов и неупорядоченности активного слоя, солнечные фотоэлементы имеют большое последовательное сопротивление и малое параллельное. Для большого ФЗ необходимо наоборот большое параллельное сопротивление и малое последовательное. Поэтому необходимо увеличивать подвижность зарядов и улучшать морфологию активного слоя.
- **Морфология.** Весь потенциал сопряженного полимера может быть использован только при оптимизированной морфологии. Если основные требования, характеризующие предпочтительную морфологию, но для разных систем полимер/фуллерен оптимальная морфология может меняться. Контроль морфологии это большая проблема, в решении которой наблюдается прогресс, так например, был придуман отжиг (температурный и растворителем). Взаимодействия между молекулами полимера, между полимеров и фуллереном и между молекулами фуллерена: все это влияет на морфологию тонкой пленки. Взаимодействие между молекулами полимера происходит в основном за счет $\pi - \pi$ взаимодействия, которое способствует сближению цепочек, что улучшает перенос заряда. Но если такое взаимодействие слишком сильное, образуются насыщенные полимеров области, которые уменьшают дырочную проводимость. Полимер – фуллереновое взаимодействие и его влияние на морфологию еще

сложнее. Отношение количества ДОНОРА и АКЦЕПТОРА влияет на морфологию, поэтому необходим тщательный подбор состава активного слоя.

Выводы.

Органические солнечные батареи – это обширная область для исследований. Список задач, которые необходимо решить, велик. Но уже сегодня разработаны концепции, показавшие свою эффективность, такие как объемный гетеропереход, использование полимеров донорно-акцепторного типа. Дальнейшие исследования, разработка новых высокостабильных донорно-акцепторных материалов с высокой подвижностью зарядов и сильным оптическим поглощением в видимом спектральном диапазоне, тщательный контроль морфологии позволят достичь КПД органических солнечных батарей более 10%.

Список литературы.

- (1) Service, R. F. *Science* (Washington, DC, U. S.) 2011, 332 (6027), 293.
- (2) Bijleveld, J. C.; Zoombelt, A. P.; Mathijssen, S. G. J.; Wienk, M. M.; Turbiez, M.; de Leeuw, D. M.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131 (46), 16616–16617.
- (3) Coffin, R. C.; Peet, J.; Rogers, J.; Bazan, G. C. *Nature Chem.* 2009, 1 (8), 657–661.
- (4) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* (Washington, DC, U. S.) 1992, 258 (5087), 1474–1476.
- (5) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* 2006, 18 (6), 789–794.
- (6) Perez, M. D.; Borek, C.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131 (26), 9281–9286.
- (7) Svensson, M. *Synth. Met.* 2003, 135–136, 137–138.
- (8) Roncali, J. *Chem. Rev.* (Washington, DC, U. S.) 1997, 97 (1), 173–205.
- (9) Zhou, H.; Yang, L.; Stoneking, S.; You, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2010, 2 (5), 1377–1383.
- (10) Chu, T.-Y.; Lu, J.; Beaupré, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J.-R. m.; Wakim, S.; Zhou, J.; Leclerc, M.; Li, Z.; Ding, J.; Tao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133 (12), 4250–4253.
- (11) Chen, H.-Y.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y.; Li, G. *Nature Photonics* 2009, 3 (11), 649–653.
- (12) Li, Y.; Zou, Y. *Adv. Mater.* 2008, 20 (15), 2952–2958.
- (13) Cravino, A.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* 2002, 12 (7), 1931–1943.
- (14) Zhou, H.; Yang, L.; Stuart, A. C.; Price, S. C.; Liu, S.; You, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, 50 (13), 2995–2998.
- (15) <http://www.flisom.ch/>.
- (16) <http://www.q-cells.com/en/index.html>.