

P59

**Agnieszka ŚLĄZAK^a, Andrzej RYBAK^a, Jarosław JUNG^a,
Sławomir BIAŁECKI^a, Paweł MIŚKIEWICZ^a, Ireneusz GŁOWACKI^a,
Jacek ULAŃSKI^a, Silvia ROSSELLI^b, Akio YASUDA^b, Gabriele NELLES^b,
Željko TOMOVIĆ^c, Mark D. WATSON^c i Klaus MÜLLEN^c**

^a Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, 90-924 Łódź

^b SONY International (Europe) GmbH, Materials Science Laboratories, D- 70327 Stuttgart, Germany

^c Max-Planck Institute for Polymer Research, D-55128 Mainz, Germany

Fotogeneracja i efekt fotowoltaiczny w mieszaninach dyskotycznych ciekłych kryształów

Wprowadzenie

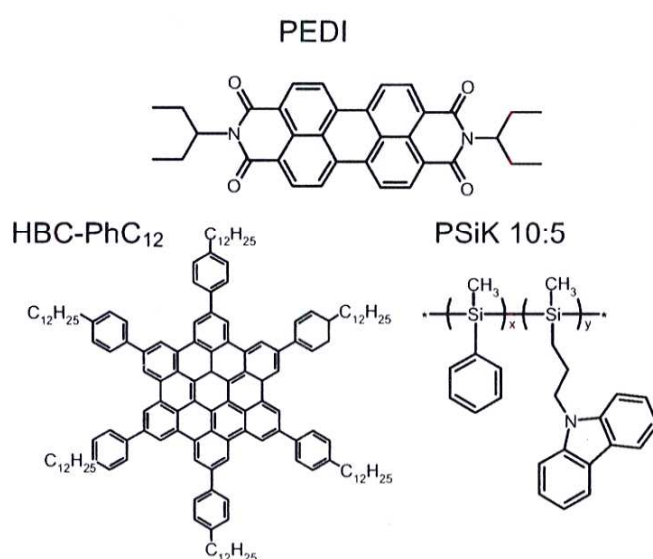
Kwantowa wydajność fotogeneracji nośników ładunku oraz ich transport do elektrod są podstawowymi parametrami określającymi przydatność materiału do konstruowania fotoogniw. Zastosowanie mieszaniny molekuł donora i akceptora może spowodować wzrost powierzchni aktywnej, a jeśli te molekuły utworzą ciągłą, wzajemnie przenikającą się sieć, to będzie można użyć takiej mieszaniny do skonstruowania bardziej wydajnych ogniw fotowoltaicznych. Powyższa idea została wykorzystana w przypadku mieszaniny pochodnych: heksabenzokoronenu (HBC) i perylenu [1]. Kwantowa wydajność fotogeneracji mieszanin pochodnych HBC i perylenu była wcześniej badana metodą przejściowego fotoprądu skrośnego [2]. Mierzony fotoprąd zależał od fotowstrzykiwania ładunków z elektrod oraz procesów fotogeneracji i transportu w materiale, przy czym zjawisk tych nie można było rozgraniczyć. Aby pominąć zjawiska fotowstrzykiwania, w niniejszej pracy zastosowano komplementarną metodę wyznaczania kwantowej wydajności fotogeneracji jaką jest zanik potencjału powierzchniowego (SPD) [3]. Technika SPD polega na ładowaniu koronowym w ciemności powierzchni fotoprzewodnika, a następnie na pomiarze zmian fotoindukowanego potencjału powierzchniowego. Warstwa jonów naniesiona na powierzchnię próbki pełni rolę elektrody blokującej, można więc pominąć efekty fotowstrzykiwania nośników ładunku do próbki. Z początkowego zaniku potencjału powierzchniowego można wyznaczyć kwantową wydajność fotogeneracji ϕ .

Celem tej pracy było wyznaczenie kwantowej wydajności fotogeneracji w cienkich warstwach pochodnej perylenowej (półprzewodnik typu *n*), pochodnej HBC (półprzewodnik typu *p*) i ich mieszaniny. Zbadano stabilność pracy ogniw fotowoltaicznych wykonanych i pracujących w warunkach atmosferycznych z fotoaktywną warstwą organiczną wykonaną z tej mieszaniny. Ponadto sprawdzono wpływ fotoprzewodzącego kopolimeru silanów na właściwości i stabilność ogniw. Oczekiwano, że mała domieszka polimeru może poprawić kontakt pomiędzy polikrystalicznymi ziarnami oraz fotoaktywną warstwą a elektrodą. Zapobiegnie to przebiciom elektrycznym cienkich warstw. Dodanie polimeru mogłoby również chronić molekuly organiczne przed wpływem atmosfery. Warstwa fotoaktywna ogniw była wylewana w różnych temperaturach w celu znalezienia optymalnych parametrów wytwarzania ogniw.

Materiały i przygotowanie próbek

Jako akceptora elektronów i materiał transportujący elektrony w warstwie aktywnej fotoogniwa używano pochodną bis(dikarboksyimido) perylenu (PEDI) (*SynTec*, Niemcy). Fenylowana pochodna heksabenzokoronenu (HBC-PhC12) została zsyntetyzowana w Instytucie Maxa Plancka [4]. HBC-PhC12 w temperaturze pokojowej jest dyskotycznym ciekłym kryształem o przewodnictwie dziurowym, wykazującym tendencję do samoorganizowania się w struktury kolumnowe. Przekrywające się orbitale typu π ułatwiają transport nośników ładunku wzdłuż kolumn [5-7]. Schmidt-Mende *et al* [1] stwierdził, że najwyższą wydajność konwersji mocy można uzyskać, gdy jako warstwy aktywnej ogniw użyjemy mieszaniny o składzie wagowym: HBC-PhC12 (40%) i PEDI (60%) wylanej metodą *spin-coating* z chloroformu w atmosferze azotu.

Do mieszaniny HBC-PhC12:PEDI (40:60) dodawano półprzewodzący kopolimer typu *p* poli[3-(N-karbazolopropylo)metylo-silan-co-metylofenylosilan] (PSiK 10:5) [8], który jest rozpuszczalny w chloroformie i absorbuje światło UV w zakresie do 350 nm. Struktury badanych związków przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Struktura badanych związków

Przygotowanie próbek do pomiarów SPD

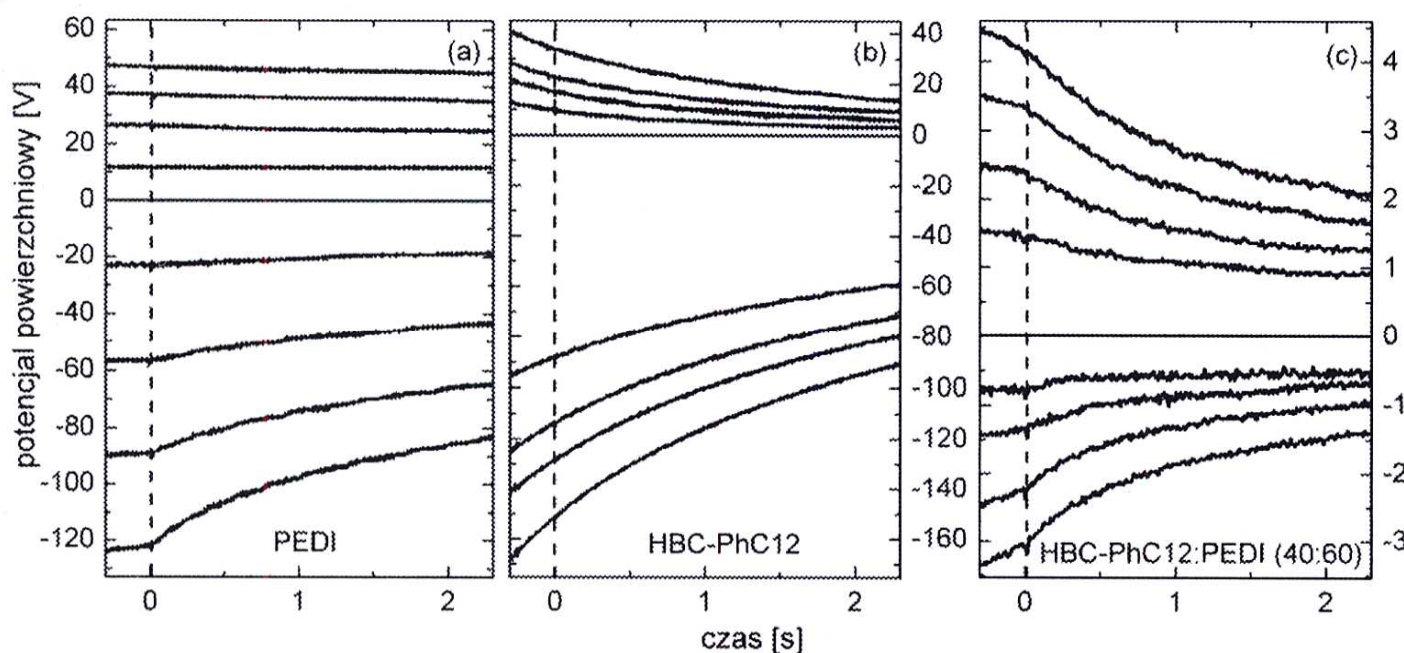
Zależnie od rodzaju materiału stosowano różne metody nanoszenia na podłoże stalowe: (i) PEDI było napyłane w próżni; (ii) HBC-PhC12 wylewano metodą *drop-casting* z chloroformu; (iii) HBC-PhC12:PEDI (40:60), jak również mieszaninę z PSiK wylewano metodą *spin-coating*. Z pomiarów fotozaniku (SPD) przeprowadzonych w temperaturze pokojowej w warunkach atmosferycznych wyznaczono kwantową wydajność fotogeneracji ϕ [9].

Przygotowanie ogniw i pomiary zjawiska fotowoltaicznego

Ogniwa fotowoltaiczne przygotowano wylewając z chloroformu metodą *spin-coating* mieszaninę HBC-PhC12:PEDI (40:60) na pokryte tlenkiem indowocynowym (ITO) podłoże szklane. Przed naniesieniem warstwy organicznej elektrodę ITO pokryto cienką warstwą poli(etylenodioksytiofenu) domieszkowanego sulfonowanym polistyrenem (PEDOT-PSS) (Bayer, Niemcy). Na warstwę aktywną naparowano elektrody aluminiowe o grubości 120 nm. Tak przygotowane ogniwo oświetlano światłem monochromatycznym ($\lambda = 491, 546$ i 565 nm). Wydajność konwersji mocy η wyznaczono jako iloraz mocy generowanej w ogniwie do mocy światła padającego. W badaniach metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) posługiwano się aparatem Nanoscope IIIa (Digital Instruments).

Wyniki pomiarów i ich dyskusja

Typowe krzywe zaniku potencjału powierzchniowego pod wpływem oświetlenia dla dodatnio i ujemnie naładowanych warstw badanych materiałów przedstawiono na rys. 2. W przypadku warstw PEDI obserwujemy słaby zanik



Rys. 2. Krzywe zaniku potencjału powierzchniowego dla próbek dodatnio i ujemnie naładowanych: a) PEDI ($L = 3.2 \mu\text{m}$; $n_{ph} = 1.5 \times 10^{18}$ fotonów/ m^2s ; $\lambda = 496$ nm); b) HBC-PhC12 ($L = 7.3 \mu\text{m}$; $n_{ph} = 1.5 \times 10^{17}$ fotonów/ m^2s ; $\lambda = 496$ nm); c) HBC-PhC12:PEDI (40:60) ($L = 0.2 \mu\text{m}$; $n_{ph} = 1.5 \times 10^{17}$ fotonów/ m^2s ; $\lambda = 564$ nm). Pionowe przerywane linie wskazują moment oświetlenia próbki

potencjału w ciemności, co wskazuje na niskie przewodnictwo tego materiału. Oświetlenie ujemnie naładowanej warstwy PEDI światłem o długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji tego związku ($\lambda = 496\text{ nm}$) powoduje szybszy zanik potencjału niż w przypadku warstwy naładowanej dodatnio. Ponieważ w obu przypadkach warunki fotogeneracji są takie same, tzn. pary elektron – dziura są generowane z taką samą szybkością, obserwowana asymetria krzywych wskazuje na to, że w tym materiale bardziej ruchliwe są elektrony. Eksperyment wykonano dla różnych intensywności padających fotonów n_{ph} w zakresie $1 \times 10^{16} - 4 \times 10^{17}$ fotonów/m²s o długości fali $\lambda = 496\text{ nm}$. Wyznaczona wartość kwantowej wydajności fotogeneracji $\phi = (8 \pm 2) \times 10^{-3}$ elektronów/foton jest praktycznie niezależna od n_{ph} , co oznacza, że natężenie padającego światła jest dostatecznie małe, aby zachodzące w próbce procesy rekombinacji i pułapkowania można było zaniedbać.

W warstwach HBC-PhC12 obserwujemy względnie szybszy zanik potencjału powierzchniowego w ciemności (rys. 2b), wskazujący na wyższe niż w przypadku PEDI przewodnictwo. Natomiast zarówno dla dodatnio jak i ujemnie naładowanej warstwy nie obserwuje się fotorozładowania, ponieważ HBC-PhC12 nie absorbuje światła w tym zakresie długości fali.

W warstwach mieszaniny HBC-PhC12:PEDI (40:60) obserwuje się szybszy zanik potencjału powierzchniowego niż dla warstw pojedynczych składników zarówno dla warstwy naładowanej ujemnie jak i dodatnio. Ten synergiczny efekt obserwowany dla dodatnio naładowanej warstwy HBC-PhC12:PEDI można wytłumaczyć w następujący sposób: światło widzialne jest absorbowane przez molekuły PEDI; powstałe ekscytyny migrują na granicę PEDI/HBC-PhC12, gdzie pary elektron – dziura zostają rozseparowane. Dziury są transportowane przez przewodzące ścieżki wzdłuż kolumn HBC-PhC12, a elektrony — wzdłuż ścieżek uformowanych przez PEDI.

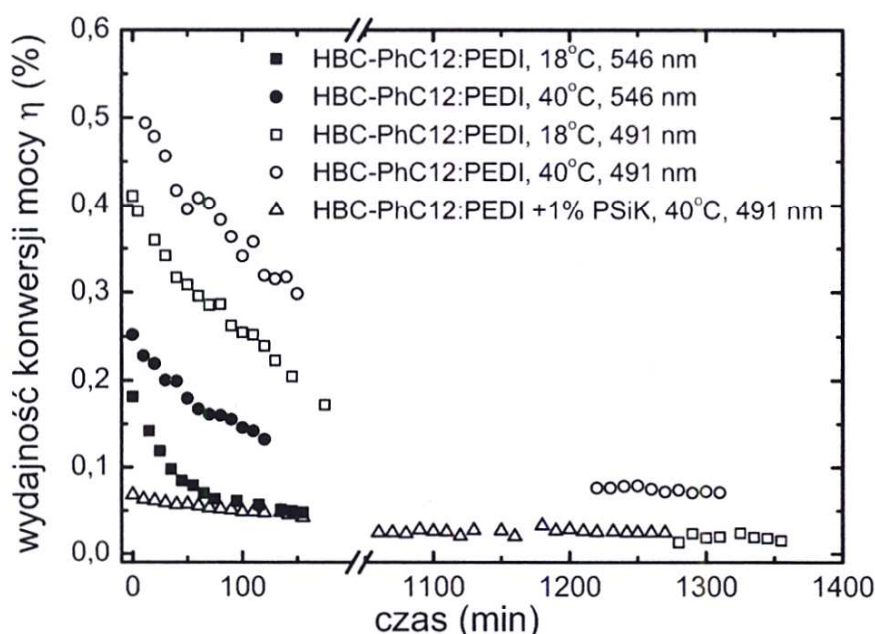
Tabela 1. Natężenie prądu zwarcia i wydajność konwersji mocy fotoogniw wykonanych w warunkach atmosferycznych i gazu obojętnego (GB, *glow box*) w temperaturze pokojowej

Próbka	$J_{sc}[\mu\text{A}/\text{cm}^2]$	$\eta_{\lambda=565} [\%]$
HBC-PhC12:PEDI (40:60)	7.3	0.18
HBC-PhC12:PEDI +1 wt% PSiK	5.5	0.08
HBC-PhC12:PEDI +10 wt% PSiK	4.4	0.07
HBC-PhC12:PEDI (GB)	15.5	0.38
HBC-PhC12:PEDI +1 wt% PSiK (GB)	19.7	0.57
HBC-PhC12:PEDI +10 wt% PSiK (GB)	6	0.07

Opisany mechanizm fotogeneracji i transportu ładunku jest odpowiedzialny za efekt fotowoltaiczny w skonstruowanych ogniwach. Najwyższe wartości

natężenia prądu zwarcia J_{sc} dla HBC-PhC12:PEDI obserwowano dla fali o długości $\lambda = 565$ nm; najwyższa uzyskana wartość wydajności konwersji mocy to 0.18% (tab. 1). Dodanie do mieszaniny HBC-PhC12:PEDI małej ilości kopolimeru PSiK 10:5 powoduje, że wprawdzie otrzymujemy bardziej jednorodną warstwę, lecz obniża się J_{sc} i wydajność konwersji mocy η .

Zbadano stabilność pracy ogniw w warunkach atmosferycznych. Dla światła o $\lambda = 546$ i 491 nm wydajność konwersji mocy maleje dwukrotnie w ciągu dwóch godzin (rys. 3). Jak się okazuje, oświetlając ogniwo światłem z zakresu

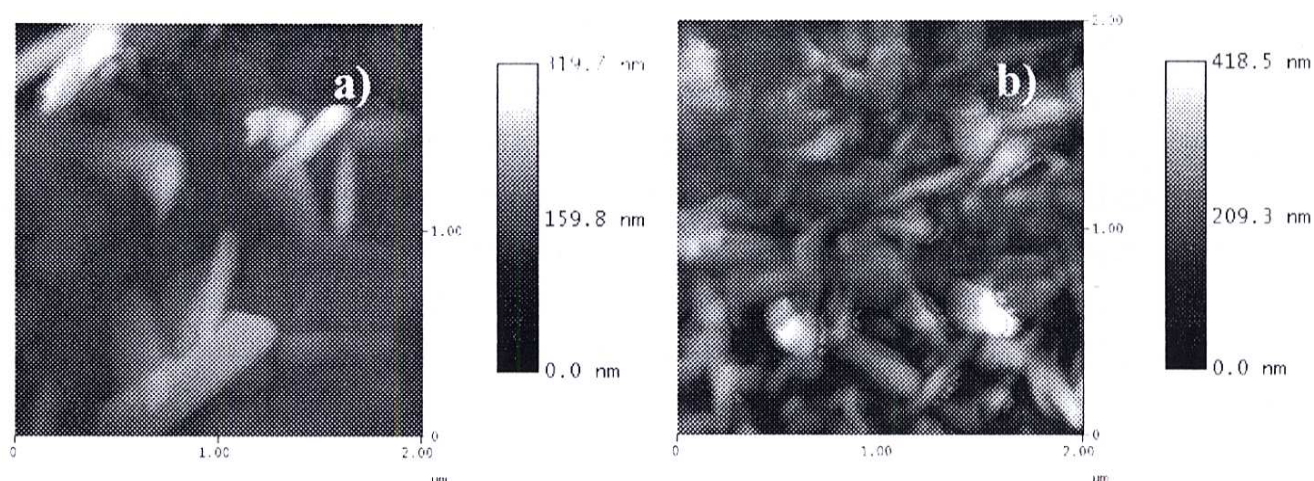


Rys. 3. Czasowe zmiany wydajności konwersji mocy η

maksimum absorpcji mieszaniny można uzyskać jeszcze wyższe wartości η niż dla $\lambda = 565$ nm. Dalszy wzrost η do 0.5 % można uzyskać dla warstw HBC-PhC12:PEDI wylewanych w podwyższonej temperaturze. Obrazy AFM (rys. 4) pokazują, że w tym przypadku kontakt pomiędzy krystalitami pochodnej perylenu jest lepszy, co ma wpływ na wydajność konwersji mocy. Jeszcze lepsze parametry otrzymano dla ogniw przygotowanych w atmosferze gazu obojętnego, eliminując wpływ tlenu i wilgoci. J_{sc} tych ogniw jest dwukrotnie wyższy niż ogniw wytworzonych w tej samej temperaturze w warunkach atmosferycznych. Co więcej, dodając 1 wt% PSiK 10:5 otrzymujemy trzykrotny wzrost J_{sc} . Zwiększenie ilości kopolimeru powoduje znaczny spadek wydajności konwersji mocy.

Podsumowanie

Z porównania fotozaników warstw PEDI, HBC-PhC12 i ich mieszaniny można wnioskować, że w pochodnej perylenowej fotogenerowane są nośniki



Rys. 4. Morfologia filmów HBC-PhC12:PEDI (40:60) wylewanych w temperaturach a) 18 °C; b) 40 °C

ładunku, lecz ruchliwe są tylko elektrony. W przypadku warstw HBC-PhC12 fotogeneracja jest bardzo słaba. W mieszaninie tych związków zaobserwowano efekt synergiczny: fotogenerowane i ruchliwe są zarówno elektrony jak i dziury. Oba składniki mieszaniny tworzą na granicy faz ciągłą, wzajemnie przenikającą się sieć, gdzie zachodzi proces fotogeneracji.

Pokazano, że urządzenia, w których warstwa aktywna została wylana z chloroformu w podwyższonej temperaturze, cechują się większą jednorodnością powierzchni i wyższą wydajnością konwersji mocy. Dodanie małej ilości foto-przewodzącego polimeru zwiększa wydajność konwersji mocy ogniw przygotowywanych w atmosferze gazu obojętnego, ale nie poprawia ich stabilności. Nie obserwowano takiej zależności w przypadku ogniw przygotowanych w warunkach atmosferycznych.

Praca finansowana przez Komisję Europejską, projekt DISCEL (G5RD-CT-2000-00321). Autorzy dziękują I. Kucińskiej (CBMiM PAN), L. Okrasie i B. Łuszczynskiej (KFM PŁ) za okazaną pomoc.

Literatura

1. Schmidt-Mende L., Fechtenkötter A., Müllen K., Moons E., Friend R.H., MacKenzie J.D., *Science*, **293**, 1119 (2001); Schmidt-Mende L., Fechtenkötter A., Müllen K., Friend R.H., MacKenzie J.D., *Physica E*, **14**, 263 (2002).
2. Im C., Tian W., Bäessler H., Fechtenkötter A., Watson M.D., Müllen K., *Synth. Met.*, **139**, 683 (2003).
3. Pfister G., Williams D.J., *J. Chem. Phys.*, **61**, 2416 (1974); Mort J., Morgan M., Grammatica S., Noolandi J., Hong K.M., *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 1411 (1982).

4. Fechtenkötter A., Saalwächter K., Harbison M.A., Müllen K., Spiess H.W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 20 (1999).
5. Wu J., Watson M.D., Zhang L., Wang Z., Müllen K., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 177 (2004).
6. Simpson Ch.D., Wu J., Watson M.D., Müllen K., *J. Mater. Chem.*, **14**, 494 (2004).
7. van de Craats A.M., Warman J.M., Fechtenkötter A., Brand J.D., Harbison M.A., Müllen K., *Adv. Mater.*, **11**, 1469 (1999).
8. Glowacki I., Jung J., Ulanski J., *Synth. Met.*, **109**, 143 (2000).
9. Borsenberger P.M., Weiss D.S, *Organic Photoreceptors for Imaging Systems* (Marcel Dekker Inc., New York, 1993) p. 276; Berg W.F, Hauffe K. (Eds.), *Current Problems in Electrophotography* (Walter de Gruyter, Berlin, 1972) p. 225.