

RAZVOJ SOLARNIH ČELIJA NA BAZI KOMPOZITA KONJUGOVANIH POLIMERA I FULERENA C₆₀

*Negica Popović, Lidija Matija, Mateja Opačić,
Tamara Jovanović, Magdalena Ivetić, Zorica Mojović**

Ključne reči: *solarne ćelije, konjugovani polimeri, C₆₀*

SAŽETAK:

U poslednjih nekoliko godina opažen je porast interesovanja u oblasti istraživanja fotonaponskih uređaja za konverziju solarne energije na bazi polimera.

Rezultati ispitivanja fotoindukovane provodnosti konjugovanih polimera, u prisustvu različitih organskih sistema, pokazali su da se dodavanjem fulerena C₆₀ znatno povećava fotoprovodnost, zahvaljujući ultrabrzom transferu elektrona sa fotoekscitovanog polimera (donor) na molekul C₆₀ (akceptor). Izgradnja molekularnih nano-struktura visoke uređenosti predstavlja veliki izazov i otvara novo polje ogromnih potencijala za razvoj fotonaponskih uređaja.

Prikazani su rezultati istraživanja različitih tipova polimera koji potencijalno obećavaju izgradnju laganih, fleksibilnih i jeftinijih struktura u poređenju sa konvencionalnim solarnim ćelijama.

1. - UVOD

Princip rada solarnih ćelija zasniva se na generisanju struje foto- elektrona usled apsorpcije energije sunčevog zračenja. Tri osnovna fotonaponska procesa su:

- apsorpcija svetlosti;
- obrazovanje eksitona na granici donor- akceptor;
- transport naelektrisanja.

Oko 48% energije sunčevog zračenja moguće je konvertovati u el. struju u solarnim ćelijama. Koji će deo ove raspoložive energije biti iskorišćen zavisi od efikasnosti ćelije.

* Mr Negica Popović, dr Lidija Matija, dipl.ing. Mateja Opačić, dipl.hem. Tamara Jovanović, dipl.ing. Magdalena Ivetić, dipl.fizikohem. Zorica Mojović; "Institut za hemijske izvore struje", Batajnički put 23, 11080 Zemun.

Transmisioni gubici kao i gubici usled oslobađanja toplote u pojedinim delovima spektra predstavljaju najveće gubitke u uređajima za fotonaponsku konverziju.

Efikasnost konverzije solarnih ćelija definiše se kao odnos izlazne električne energije u odnosu na upadnu energiju u datom opsegu:

$$\eta_{ef} = \frac{U_{ok} \cdot I_{ks} \cdot F}{I_s \cdot S} \quad (1)$$

gde je U_{ok} [V] - napon otvorenog kola, I_{ks} [A] - struja kratkog spoja, F - faktor ispune, I_s [W/m^2] - intenzitet sunčevog zračenja i $S[m^2]$ - površina solarne ćelije [1]. U laboratorijskim uslovima je postignuta efikasnost od približno 30% dok je kod komercijalnih uređaja dostignuta polovina ove vrednosti (5- 18%).

Neorganske poluprovodničke solarne ćelije

Kod klasičnih, neorganskih poluprovodničkih elemenata, fotoni čije su energije bliske širini zabranjene zone bivaju apsorbovani i pri tome se obrazuju eksitoni (vezani par elektron- šupljina). Eksitoni u neorganskim poluprovodnicima su tipa Mott- Wannier, male vezivne energije (<0.1 eV) i velikog radijusa. Spoj između dva poluprovodna materijala (n- i p- tipa) formira električno polje koje razdvaja suprotna naelektrisanja. Kod efikasnih fotonaponskih poluprovodnika širina zabranjene zone je reda 1- 1,6 eV.

Najpoznatiji tipovi poluprovodničkih solarnih ćelija su:

- kristalne silicijumske solarne ćelije (monokristalne ili nešto jeftinije polikristalne);
- nesilicijumske tankoslojne solarne ćelije;
- nanokristalne solarne ćelije;
- fullerenske solarne ćelije.

U poslednjih nekoliko godina najveći deo istraživanja fotonaponskih uređaja usmeren je ka razvoju tehnologije izrade tankoslojnih solarnih ćelija. Tankoslojne solarne ćelije su i do 100 puta tanje i potencijalno lakše od komercijalnih silikonskih ćelija, što u velikoj meri kompenzuje skuplju tehnologiju izrade fotonaponskog sloja. Tanak aktivni sloj postavlja se na jeftinu podlogu koja može biti i mehanički fleksibilna (plastika).

Slojevi debljine 1-3 μm poluprovodnih fotoapsorbera poput a- Si, CuInSe₂, CdTe,.. dovoljno su debeli da bi apsorbovali najveći deo upadne svetlosti. Materijal koji najviše obećava na polju jeftinih tankoslojnih solarnih ćelija je kadmijum- telurid (CdTe).

Američka "Nacionalna laboratorija za obnovljive izvore energije" (NREL) objavila je početkom 2001. godine da je dostignuta efikasnost CdTe solarne ćelije od 16,4 % čime je nadmašen rezultat iz 1992. godine (15.8%). Ovaj rezultat je daleko ispod 32%, koliko je dobijeno 1999. godine za multi- junction ćelije galijum indijum fosfida (GaInP) na galijum arsenidu (GaAs), koje se koriste u svemirskim satelitima.

Različiti efekti dobijeni su u nano- kompozitima organskih i neorganskih materijala, u formi višeslojnih struktura, gde dominantnu ulogu imaju efekti na graničnim površinama. Veliki uspeh je postignut sinterovanjem porozne mreže nc- TiO₂ koja se zatim prekriva jednim slojem organskih molekula (<2 nm). Upadni fotoni nailaze na svom putu na veliki broj jednomolekularnih slojeva i ovakva nano- ćelija ima koeficijent konverzije od 10%, što je za samo nekoliko procenata manje od komercijalnih mc- Si PVmodula.

2. - ORGANSKE NANOSTRUKTURNE SOLARNE ĆELIJE

Električne i optičke osobine organskih molekula i polimera zavise ne samo od molekularne strukture već i od kristalne strukture i morfologije, metoda dobijanja i tipova dopanata. Nobelovu nagradu za hemiju 2000. godine podelili su Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa i Alan J. Heeger za dostignuće u oblasti provodnih polimera. Oni su 1977. god. objavili rad u kome su pokazali da se plastika pod određenim uslovima može ponašati kao metal.

Da bi polimeri postali elektro- provodni moraju imati slobodne elektrone. Prvi uslov koji mora biti zadovoljen jeste da moraju imati naizmenične jednostruke i dvostruke veze, tj., moraju biti konjugovani. Dopiranjem konjugovanih polimera mogu se dobiti poluprovodnici čija se provodnost može porediti sa provodnicima kao što su bakar i srebro. Uticaj dopiranja na organske solarne ćelije impresivno je demonstriran činjenicom da neki materijali, kao što su na primer ptalocijanini, pokazuju fotonaponski efekat već u prisustvu vazduha.

U dopiranim polimerima, elektroni iz dvostrukih veza mogu se kretati u električnom polju duž polimernog molekula. Linearni konjugovani polimeri pokazuju jednodimenzione karakteristike u uređenom stanju, zavisno od jačine interlančanih interakcija, tako da je veoma važno razviti tehnologiju proizvodnje ultra tankih linearno orijentisanih polimernih filmova na različitim supstratima.

Efikasnost fotonaponskih uređaja na bazi konjugovanih polimera određena je sposobnošću da generiše eksitone iz upadnog zračenja i da ih razdvoji na elektron i šupljinu pre nego što se rekombinuju. Pod dejstvom upadnih fotona u konjugovanom polimeru se obrazuju eksitoni čija je vezivna energija reda 1eV (Frenkel-ovi eksitoni). Za razliku od neorganskih materijala razdvajanje para elektron- šupljina zahteva velike energije, što u velikoj meri ograničava efikasnost. Pri dopiranju polimera treba imati u vidu da plitka, prazna donorska i akceptorska stanja favorizuju transport naelektrisanja jer povećavaju koncentraciju i pokretljivost. Za razliku od njih duboka prazna stanja se ponašaju kao klopke i nepoželjna su, jer smanjuju pokretljivost i povećavaju rekombinaciju nosilaca a rezultat je mali napon otvorenog kola [7].

Rekombinacija eksitona predstavlja faktor koji u velikoj meri ograničava efikasnost fotonaponskih ćelija baziranih na jednom polimernom sloju (npr. tipa PPV). Pokušaji da se povećća efikasnost cepanja eksitona vodi ka razvoju novih polimera koji sadrže elektronske donore i elektronske akceptore. Organske ćelije na mikronskoj skali, sa debelim donorskim i akceptorskim slojevima, daju loše rezultate, jer će samo eksitoni formirani najdalje na 10 nm od spoja eventualno stići do njega i biti razdvojeni na elektron i šupljinu. Da bi se dobila veća efikasnost akceptorski molekul se mora nalaziti u neposrednoj blizini donorskog molekula. Zbog toga je skala organskih fotonaponskih uređaja morala biti pomerena prema nano- dimenziji. Kod jako apsorbujućih konjugovanih polimera, gde je koeficijent apsorpcije reda 10^5 - 10^6 , debljine tankih slojeva mogu iznositi svega 100- 300 nm (red dužine polimera).

Poslednjih godina najveću pažnju su privukle tri klase konjugovanih polimera:

- PPV(poli p- fenilenvinileni);
- polianilini;

- politiofeni.

Primer nano-dimenzionih fotonaponskih ćelija je tzv. zapreminski heterospoj u kome se međusobno prožimaju mreže donorskih i akceptorskih molekula. Ovakav sloj je smešten između dve elektrode, pri čemu se u svakoj mreži generiše i transportuje jedan tip naelektrisanja. Dve najinteresantnije vrste ovakvih heterospojeva su:

- 2CP ćelija (koja se sastoji od dva tipa provodnih polimera) (4 i
- CPC ćelija (koju čine mešavina polimera i fulerena C_{60} ili derivata C_{60}) (3).

Primer višeslojnih struktura je (Al/ C_{60} /MEH-PPV/ITO) gde ITO označava optički transparentnu i elektro-provodnu elektrodu (indium-tin oxide) a MEH-PPV (metil-etil-hidroksil-polipropilvinil).

Foto- indukovani elektronski transfer sa apsorbujućeg polimera na molekul fulerena dešava se za vrlo kratko vreme (3×10^{-13} s) pri čemu dolazi do ultrabrzog prenosa elektrona sa foto-ekscitovanog polimera na molekul C_{60} , dok šupljina ostaje na polimeru. Usled prostornog razdvajanja suprotnih naelektrisanja njihovo Coulomb-ovo privlačenje je smanjeno, što umanjuje gubitke usled radijativne rekombinacije (fotoluminiscencije). Dodavanjem samo nekoliko procenata C_{60} luminiscencija opada približno za tri reda veličine. Efikasnost elektronskog transfera iznosi približno 100% [2].

Prigušivanje fotoluminiscencije i porast fotoprovodnosti dobijeni su sa različitim kombinacijama provodnih polimera i fulerena u kojima je zadovoljen uslov da je LUMO fulerena lociran u zonskom procepu provodnog polimera, a HOMO se nalazi ispod vrha valentne zone provodnog polimera [6], [7].

3. - DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

I pored visokog napona otvorenog kola, efikasnost solarnih ćelija na bazi polimera i fulerena C_{60} još uvek je mala [8]. Dalji porast efikasnosti može se ostvariti povećanjem interakcione površine dva materijala. Jedan od problema je razvoj tehnologije izrade prožimajućih nanostrukture koje su u isto vreme uređene u visokom stepenu i usmerene prema elektrodama.

Da bi se pojeftinio proces proizvodnje solarnih ćelija razvijena je metoda višeslojne adsorpcije, u kojoj se monoslojevi određenih molekula formiraju na odabranom supstratu, jednostavnim potapanjem supstrata u rastvor koji sadrži dato jedinjenje. Ova metoda (self-assembly) se vrlo uspešno koristi za višeslojni rast suprotno naelektrisanih poli-jona.

Rešavanjem problema tehnologije izrade tankih, dobro prijanjajućih molekularnih slojeva, i povećanjem efikasnosti, plastične solarne ćelije bi se mogle praviti u formi transparentnih (sa apsorbcijom u IC) ili obojenih polu- transparentnih prozora ili fleksibilnih i laganih fotoprovodnih folija koje bi se mogle seći u željene formate.

LITERATURA

- [1] T.M. Pavlović i B.D. Čabrić: "Fizika i tehnika solarne energetike", IRO "Građevinska knjiga", Beograd, 1999.
- [2] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl: "Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene", *Science*, 258, 1995, pp.1474.

- [3] G. Yu, J. Gao, J.C. Humelen, F. Wudl, A.J. Heeger: "Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor- Acceptor Heterojunctions", *Science* 270, 1995.
- [4] G. Yu, A.J. Heeger: "Charge separation and and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions", *J. Appl. Phys.* 78, 1995, pp.4510.
- [5] C.Y. Yang, F. Hide, A.J. Heeger, Y. Cao: "Nanostructured polymer blends: novel materials with enhanced optical and electronic properties", *Synthetic Metals* 84, 1997, pp.895.
- [6] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann: "Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostrutures", *Phys. Rev. B*, Vol. 59, 1999, pp.15346.
- [7] K. Yoshino, K. Tada, T. Kawai, M. Ozaki: "Photo- induced charge transfer at C₆₀ - conducting polymer interface" *Proceedings of the First Symposium on Atomic-scale Surface and Interface Dynamics*, March 13- 14, 1997, Tokyo.
- [8] Sean E. Shaheen, Christoph J. Brabec, N.Serdar Sariciftci, Franz Padinger, Thomas Fromherz, Jan C. Humelen: "2,5% efficient organic plastic cells", *Appl.Phys. Lett.*, 78, 6, 2001, pp.841- 843.

THE DEVELOPMENT OF SOLAR CELLS BASED ON CONJUGATE POLYMERS AND FULLEREN C₆₀

ABSTRACT:

In the last few years much attention has been dedicated to the research of polymeric photovoltaic devices for solar energy conversion. Results of photoinduced conductivity investigations of different conjugated polymers, in presence of different organic systems, showed that adding of fullerene C₆₀ enhances remarkably photoconductivity, due to an ultrafast electron transfer process from photoexcited polymer (donor) to molecule C₆₀ (acceptor). Designing molecular nano- structures of high order is huge challenge and opens a new field with enormous potential for photovoltaic devices development.

Results of different polymer type's investigations are potentially promising construction of lightweight, flexible and much cheaper devices comparing to conventional solar cells.