

УДК 544.2

**ФOTOBOЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫХ
2,2'-[2,2'-АРЕНДИИЛ-БИС(11-ОКСОАНТРА[1,2-*b*]ТИОФЕН-6-
ИЛИДЕН)]ДИМАЛОНОНИТРИЛОВ**

© 2020 г. Д. А. Невоструев^{a,*}, Д. С. Баранов^{a,b}, В. А. Зиновьев^c, А. С. Сухих^{b,d}, Л. В. Кулик^{a,b}

^a Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского, Новосибирск, Россия

^b Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

^c Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Новосибирск, Россия

^d Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

*e-mail: nevostruev@kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 08.11.2019 г.

После доработки 08.11.2019 г.

Принята к публикации 21.01.2020 г.

Соединения на основе двух (11-оксоантра[1,2-*b*]тиофен-6-илиден)малонитрильных фрагментов, связанных через флуореновый или фенильный π -линкер, были исследованы в качестве потенциальных заместителей фуллереновых акцепторов в активном слое в органической фотовольтаике. Обнаружено влияние линкера на оптические и морфологические свойства композитов сопряженных полимеров и синтезированных соединений, а также на фотовольтаические параметры ячейки. Получены коэффициенты фотоэлектрического преобразования энергии (КФП) 0.047 и 0.028% соответственно для соединений с флуореновым и фенильным линкером.

Ключевые слова: функциональные органические материалы, конденсированные тиофены, морфология, сплав Филда, органические солнечные ячейки

DOI: 10.31857/S0044453720090216

Органические солнечные элементы (ОСЭ) являются перспективной альтернативой кремниевых аналогов ввиду возможности химической модификации структуры молекул, являющихся компонентами активного слоя, что позволяет настраивать их оптические и электрические свойства [1]. Устройства на основе органических соединений имеют ряд привлекательных особенностей: низкий вес, гибкость, возможность крупномасштабного производства по рулонной технологии [2–5]. Активный слой в виде объемного гетероперехода в ОСЭ обычно состоит из донорного полимера и малой акцепторной молекулы [6, 7].

В высокоэффективных ячейках в качестве акцептора электрона в основном использовались производные фуллеренов (метиловый эфир [6, 6]-фенил-С61-масляной кислоты, PC60BM, метиловый эфир [6, 6]-фенил-С71-масляной кислоты, PC70BM). Однако все большее внимание начинают привлекать нефуллереновые малые акцепторы из-за возможности регулировать уровни граничных орбиталей и оптические свойства, а также хорошей смешиваемости с донорными по-

лимерами [8, 9]. Замена известных полупроводников на новые более совершенные материалы является одним из самых бурно развивающихся направлений в борьбе за КФП устройств [10, 11]. Ярким примером является появление новых акцепторных молекул, которые успешно используются вместо производных фуллерена [12, 13]. Например, устройства на основе акцепторных сопряженных малых молекул, сочетающих тиеноаценоподобное ядро с терминальными сильными электронодефицитными дицианометиленовыми группами демонстрируют наиболее высокие КФП (13–15%) [14–16].

Одним из классов нефуллереновых акцепторов являются молекулы на основе конденсированных тиофенов. Недавно мы синтезировали новые акцепторные молекулы (АТ) **1,2**, в которых антра[1,2-*b*]тиофеновые структурные фрагменты, активированные карбонильными и дицианометиленовыми группами, связаны в одну сопряженную π -систему через ареновые мостики (схема 1) [17]. В настоящей работе исследовалась применимость этих соединений в качестве акцепторов

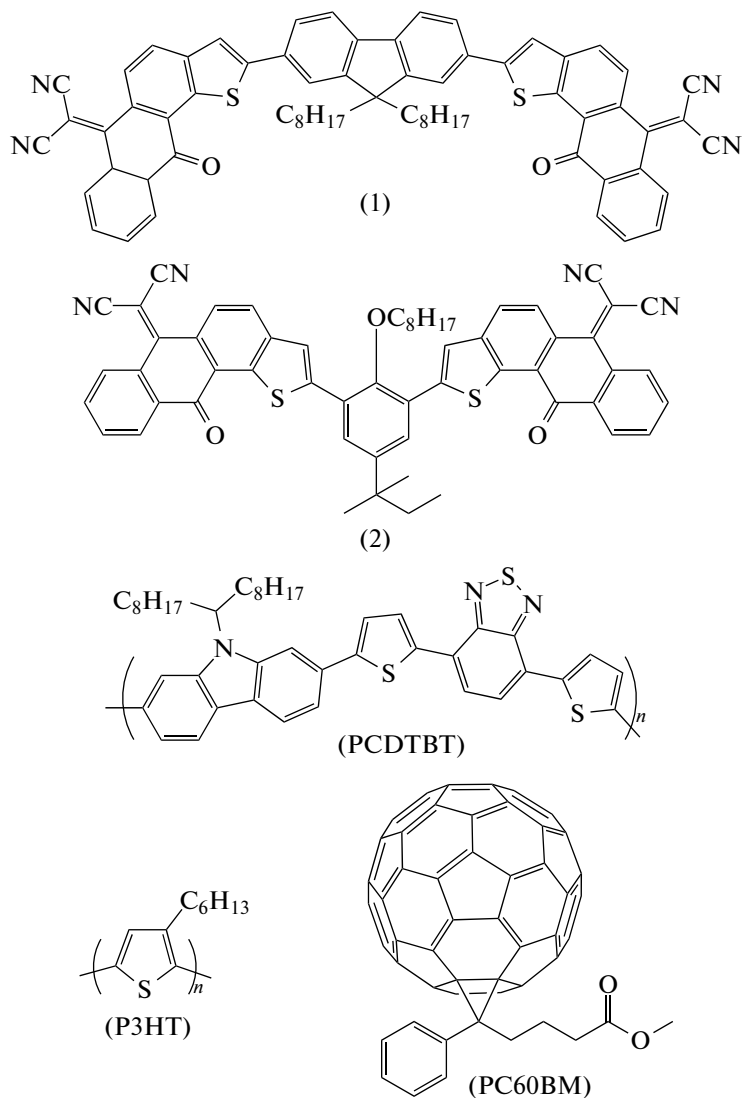


Рис. 1. Используемые в данной работе компоненты ОСЭ.

электронов в активном слое ОСЭ. В качестве донора электрона при этом использовали модельный донорный полимер поли(3-гексилтиофен-2,5-диил) (P3HT, рис. 1), обладающего высокой дырочной проводимостью, из-за образования ламелярной упаковки с достаточно широким спектром поглощения [18].

Для повышения напряжения холостого хода, тока короткого замыкания и стабильности к воздействию кислорода воздуха мы использовали полимер поли[[9-1(октилнонил)-9*H*-карбазол-2,7-диил-2,1,3-бензотиазол-4,7-диил-2,5-тиофендиил] (PCDTBT, рис. 1) из-за низко лежащей верхней занятой молекулярной орбитали [19–21]. Используя низкотемпературный эвтектический сплав Филда (т. пл. 62°C, 32.5% Bi, 51% In, 16.5% Sn) как замену традиционного алюминиевого электрода, мы упростили рутинную работу по изготовлению катода по методике безвакуумного

нанесения. Также, применяя данный сплав можно достаточно легко масштабировать производство ОСЭ [22, 23]. В данной работе методика безвакуумного нанесения электродов использовалась совместно с нефуллереновыми акцепторами при создании ОСЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стеклянные подложки с паттернированным оксидом In–Sn (ITO) с сопротивлением 20 Ом/□ (S101), поли(3,4-этилендиокситиофен)полистиролсульфат PEDOT : PSS (Al 4083), полифлуорен PFN (M222), PCDTBT (M1311) и электрические соединительные ножки (E242) были приобретены в Ossila Ltd. PC60BM получен из Solenne b. v. AT были синтезированы нами ранее [17]. Все растворители были приобретены в Sigma-Aldrich и перегнаны перед использованием. Металлы (Bi,

In, Sn) для низкотемпературного сплава Филда (FM) [23] были приобретены в Rotometals.

Для изготовления ОСЭ стеклянные подложки с ITO были очищены раствором поверхностно-активного вещества и дистиллированной водой, после чего последовательно обработаны в ультразвуковой ванне (33 кГц, 10 мин, 40°C) дистиллированной водой, ацетоном и спиртом. Далее подложки были высушены чистым воздухом и помещены в емкость для обработки УФ-облучением и озоном. Суспензию PEDOT:PSS фильтровали через гидрофильный фильтр из политетрафторэтилена (ПТФЭ) с размером пор 0.45 μm , затем наносили методом центрифугирования на воздухе на подложки с ITO (5000 об./мин, 20 с), после чего отжигали в атмосфере аргона при 120°C в течение 10 мин.

Растворы для приготовления активного слоя (донор:акцептор 1:1 по массе) в хлорбензоле (суммарная концентрация растворов PCDTBT/PC60BM, P3HT/PC60BM, P3HT/AT равна 15 мг/мл, а PCDTBT/AT – 7.5 мг/мл) перемешивались на магнитной мешалке в течение 1 ч при 60°C. После охлаждения до комнатной температуры растворы фильтровали через гидрофобный ПТФЭ-фильтр с размером пор 0.45 мкм, наносили методом центрифугирования на воздухе на слой PEDOT:PSS (1000 об./мин, 60 с) и отжигали при 120°C в атмосфере аргона в течение 10 мин. Для нанесения электрон-проводящего слоя 1 мг PFN был растворен в 7 мл метанола с добавкой 20 мкл уксусной кислоты. Полученный раствор был перемешан на магнитной мешалке в течение 30 мин. После этого раствор PFN был нанесен методом центрифугирования на активный слой (3500 об./мин, 50 с). Для изготовления электрода FM был нагрет в тигле до 100°C, после этого шпателем отбиралась капля расплава и наносилась поверх PFN на воздухе, ширина электрода составляла 3 мм (ширина ITO 1.5 мм). Для получения заданной ширины использовался скотч (“Tape mask”). Толщина электрода находилась в пределах 0.5–1 мм.

Для характеристики устройств использовался светодиод Cree XM-L U3 с цветовой температурой 5000 К, интенсивность света была откалибрована по стандартному кремниевому фотоэлементу (100 мВт/см²). Вольтамперные характеристики были записаны с помощью потенциостата P-20X (Electrochemical Instruments, Russia) в атмосфере аргона. Спектры поглощения пленок чистых AT их композитов с P3HT и PCDTBT были получены на спектрофотометре Agilent 8453 (Agilent Technologies). Морфология и толщина пленок были проанализированы с использованием атомно-силового микроскопа ACM (NT-MDT, Russia) в полуконтактном режиме.

Исследование кристаллической структуры **1** было проведено при температуре 150 К с исполь-

зованием монокристалльного дифрактометра Bruker DUO (MoK α -рентгеновская трубка с графитовым монохроматором, APEX II CCD-детектор). Температура образца контролировалась при помощи потокового криостата Oxford Cryosystems Cobra. Рентгенографическое исследование тонких пленок было проведено с использованием порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Схема Брэгга–Брентано с вертикальным θ – θ -гониометром, рентгеновская трубка с медным анодом и никелевым β -фильтром, HPC-детектор OneSight).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулы, использованные в этой работе, были синтезированы нами ранее (рис. 1) [17]. Были изготовлены фотовольтаические ячейки в традиционной архитектуре стекло/ITO/PEDOT:PSS/активный слой/PFN/FM, где PEDOT:PSS и PFN использовались в качестве дырочно-проводящего и электрон-проводящего слоев соответственно. Измерены вольт-амперные характеристики ОСЭ, в которых активный слой состоял из композитов PCDTBT/AT, а для контрольного ячеек был выбран PCDTBT/PC60BM (рис. 2). Полученные значения напряжения открытой цепи V_{oc} , тока короткого замыкания J_{sc} , фактора заполнения FF и КПД представлены в табл. 1. Для лучшего устройства на основе PCDTBT/PC60BM $V_{oc} = 960$ мВ, $J_{sc} = 6.66$ мА/см², FF = 31.3%, КПД = 2.00%.

Мы предполагаем, что относительно низкое значение FF можно объяснить частичным окислением металлического электрода или деградацией PEDOT:PSS под действием атмосферного кислорода, вследствие чего затруднена инжекция зарядов в активный слой [24]. Известно, что тонкий оксидный слой на границе органического слоя и алюминиевого электрода может улучшить фотовольтаические параметры, однако, если величина этого слоя достаточно велика, то часто наблюдается резкое понижение фактора заполнения, причем вид вольтамперной кривой имеет S-образный изгиб [25]. В нашем случае при нанесении в воздушной среде также возможно окисление электрода. Высокое значение напряжения открытой цепи связано с наличием слоя PFN, используемого в качестве электрон-проводящего слоя. Известно, что образование дипольного слоя между активным слоем и электродом приводит к увеличению внутреннего напряжения [26].

Для лучших устройств на основе **1** и **2** мы получили V_{oc} : 0.853 В и 0.761 В, J_{sc} : 0.307 мА/см² и 0.201 мА/см², FF: 18.1 и 18.6% и КПД: 0.047 и 0.028% соответственно (табл. 1). Для данных композитов наблюдается резкое понижение J_{sc} и FF по сравнению с ячейками с фуллереновыми акцепторами. Для сравнения мы изготовили

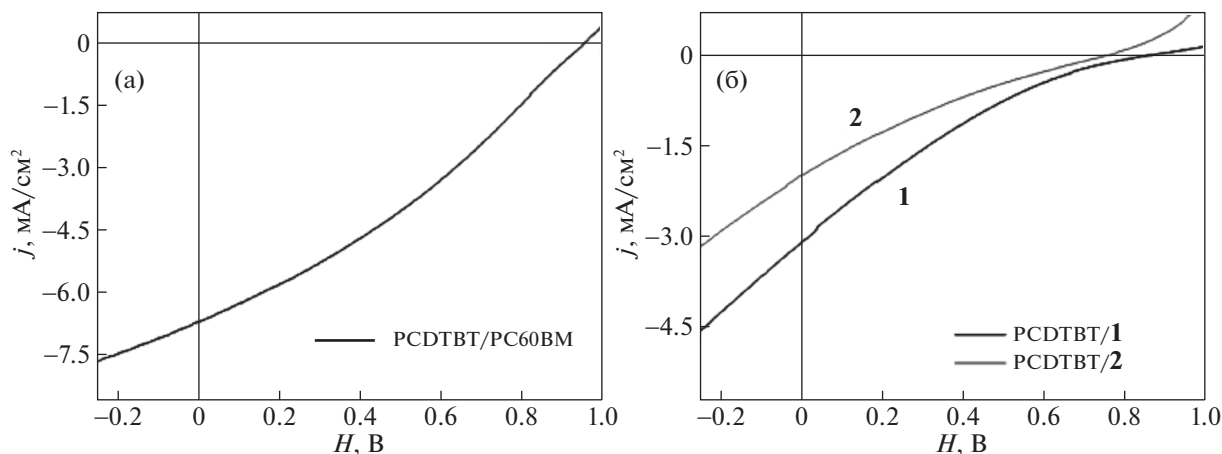


Рис. 2. J - V -характеристики измеренных фотовольтаических ячеек на основе PCDTBT. В качестве акцептора использовались: а – PC60BM; б – 1 и 2; j – плотность тока, H – напряжение.

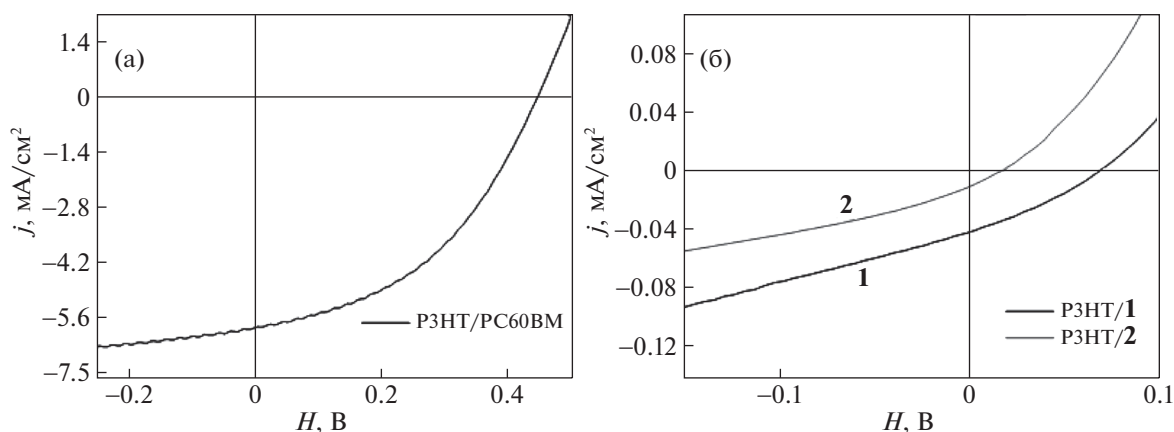


Рис. 3. J - V -характеристики измеренных фотовольтаических ячеек на основе P3HT. В качестве акцепторов использовались: а – PC60BM; б – 1 и 2.

устройства в тех же условиях на основе донорного полимера P3HT (рис. 3).

Для лучшего ОСЭ на основе P3HT/PC60BM мы получили $V_{oc} = 0.444$ В, $J_{sc} = 5.81$ mA/cm^2 , $FF = 43.8\%$ и $\text{КФП} = 1.13\%$. Для наиболее производительных ОСЭ на основе P3HT/AT V_{oc} : 65.1 мВ и 11.7 мВ, J_{sc} : 0.129 и 0.026 mA/cm^2 , FF : 10.9 и 20.1% и КФП : 0.001 и $<0.001\%$ для 1 и 2 соответственно, что значительно ниже, чем для P3HT/PC60BM. Для понимания различия в фотовольтаических параметрах в данных ОСЭ были зарегистрированы спектры оптического поглощения и получены

изображения поверхности с атомно-силового микроскопа.

Спектры поглощения композитов (рис. 4) являются суперпозицией спектров поглощения полимеров и АТ, образование новых полос поглощения не наблюдается. Причем, в случае PCDTBT/AT спектр поглощения более широкий, чем в P3HT/AT, и имеется дополнительная полоса поглощения в области 405 нм (соответствующая поглощению PCDTBT), что должно положительно сказаться на генерации зарядов в толще пленке активного слоя. Также наблюдается bathochromный сдвиг на 28 нм максимума поглощения

Таблица 1. Фотовольтаические параметры для солнечных ячеек на основе PCDTBT с PC60BM, 1 и 2

Устройство	V_{oc} , В	J_{sc} , mA/cm^2	FF , %	КФП , %
PCDTBT/PC60BM	0.96 ± 0.01	6.20 ± 0.40	30.7 ± 0.6	1.86 ± 0.14
PCDTBT/1	0.80 ± 0.06	0.24 ± 0.06	19.4 ± 0.8	0.036 ± 0.007
PCDTBT/2	0.763 ± 0.008	0.10 ± 0.06	16 ± 2	0.028 ± 0.007

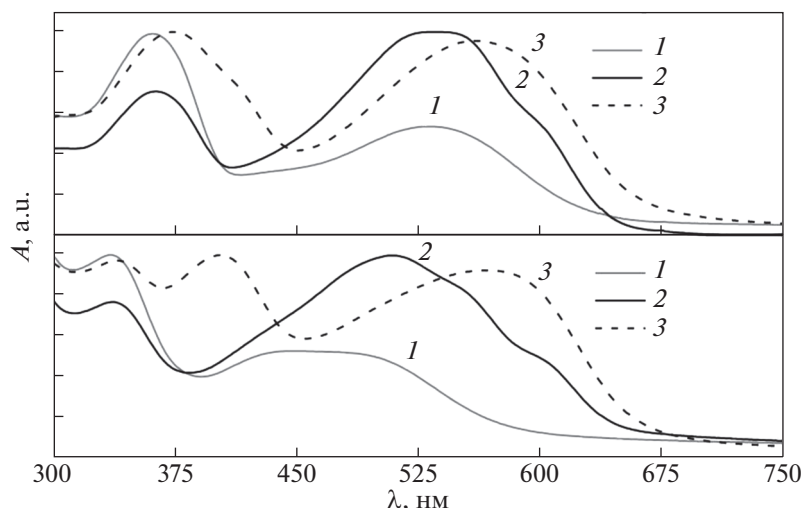


Рис. 4. Спектры оптического поглощения тонких пленок, полученных из хлорбензола: сверху – чистого АТ **1** (1), РЗНТ/**1**, отожженная при 120°C (2), РСДТВТ/**1**, отожженная при 120°C (3). Внизу – чистого АТ **2** (1), РЗНТ/**2**, отожженная при 120°C (2), РСДТВТ/**2**, отожженная при 120°C (3).

пленки чистого АТ **1** с флуореновым π-линкером относительно соединения **2** с фенильным π-ликером, что может быть связано с более эффективным внутримолекулярным π-сопряжением молекул, а также межмолекулярным взаимодействием. Коэффициенты экстинкции **1** и **2** в пленке равны $1.1 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 361 \text{ нм}$), $5.8 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 532 \text{ нм}$) и $7.5 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 334 \text{ нм}$), $3.9 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 445 \text{ нм}$) соответственно. Толщины полученных пленок РСДТВТ/АТ равны 20–22, 18–20 и 38–40 нм соответственно для **1**, **2** и РС60ВМ. Для всех композитов с РЗНТ толщина составила порядка 40 нм. Малая толщина пленок с АТ обусловлена невозможностью приготовить концентрированные растворы из-за их низкой растворимости в органических растворителях.

Поверхность пленок **1** и **2** является очень ровной, без наличия нанокристаллических структур, с шероховатостью (RMS) 0.19 и 0.55 нм соответственно. В смеси с РЗНТ наблюдается образование кристаллических структур с размером порядка ~40 нм и ~150 нм и более (рис. 5д, 5е). После термического отжига размер этих структур увеличивается примерно на 20 нм в обоих случаях (рис. 5и, 5к). Наблюдается довольно сильное разделение фаз в смеси с РЗНТ, и мы предполагаем, что это может быть связано с большим различием в полярности донора и акцепторов. При смешении АТ с РСДТВТ (рис. 5в, 5ж, 5з) каких-либо видимых различий в морфологии не наблюдается и RMS = 0.47, 0.34 и 0.37 нм для РС60ВМ, **1** и **2** соответственно. После отжига (рис. 5г, 5л, 5м) начинает слабо проявляться структура поверхности, появляются кристаллические домены очень малых размеров, при этом шероховатость практически не меняется.

Кристаллы **1** выглядят как небольшие пластинки веретенообразной формы (50 × 10 мкм), нам удалось получить структурную модель приемлемого качества с $R_1 = 8.67\%$ (рис. 6а, атомы водорода не показаны). **1** кристаллизуется в триклинной сингонии (P-1, $a = 8.207(1) \text{ \AA}$, $b = 15.454(2) \text{ \AA}$, $c = 21.374(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 73.545(4)^\circ$, $\beta = 85.195(4)^\circ$, $\gamma = 81.134(4)^\circ$, $V = 2566.5(6) \text{ \AA}^3$). Структура была задепонирована в Кембриджский кристаллографический дата-центр (CCDC) под номером 1963992. Дифрактограммы тонких пленок показаны на рис. 6б–6е. На дифрактограммах РЗНТ (рис. 6б) и РЗНТ/**1** (рис. 6д) наблюдается одиночный дифракционный пик с $d = 16.52 \text{ \AA}$, принадлежащий РЗНТ. На остальных трех дифрактограммах дифракционные пики не наблюдаются, что указывает на то, что в тонких пленках **1** имеет аморфную структуру.

Ранее нами были зарегистрированы диссоциация экситонов и разделение зарядов в композитах РЗНТ/АТ методами тушения люминесценции и свето-индуцированной ЭПР-спектроскопии [17]. Из этих данных можно сделать вывод о достаточно большой эффективности свето-индуцированного разделения зарядов в композитах исследуемых АТ и сопряженных полимеров. Низкие значения тока короткого замыкания и фактора заполнения в случае композита с РЗНТ могут быть связаны с достаточно большим размером фаз. В случае композитов с РСДТВТ наблюдается увеличение значений J_{sc} и FF по сравнению с ОСЭ с РЗНТ. Это может быть связано с наличием однородной, достаточно гладкой поверхности с малым размером разделенных фаз, что благоприятно сказывается на всех фотовольтаических параметрах. Вероятно, основной причиной ухудшения фотовольтаических параметров ячеек с РСДТВТ/АТ

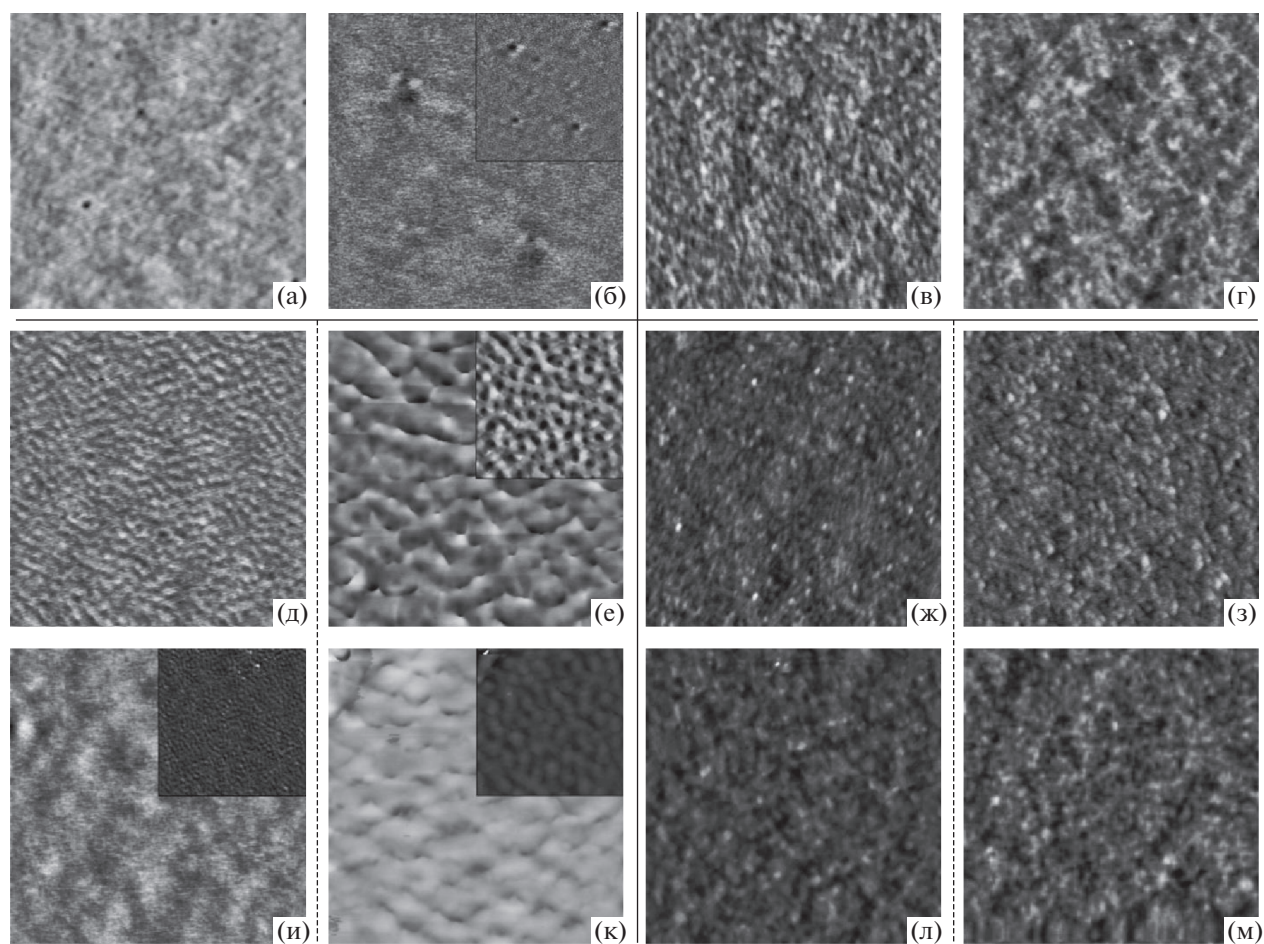


Рис. 5. Амплитудные АСМ изображения ($2 \text{ мкм} \times 2 \text{ мкм}$) поверхности пленок: а) чистого АТ 1, б) чистого АТ 2, в) PC-DTBT/PC60BM, г) PC-DTBT/PC60BM отожженный, д) P3NT/1, е) P3NT/2, ж) PC-DTBT/1, з) PC-DTBT/2, и) P3NT/1 отожженный, к) P3NT/2 отожженный, л) PC-DTBT/1 отожженный, м) PC-DTBT/2 отожженный. Во вставках представлены фазовые изображения ($2 \text{ мкм} \times 2 \text{ мкм}$).

является низкая электронная подвижность в фазе АТ, что объясняет низкий ток короткого замыкания относительно фуллереновых ОСЭ. Фактор заполнения резко понижается из-за преобладания процесса рекомбинации зарядов над их генерацией также из-за низкой электронной подвижности в фазе АТ, ввиду чего наблюдается несбалансированный транспорт зарядов к электродам [27, 28]. Дополнительным фактором понижения подвижности электронов может быть аморфная структура АТ в пленках.

Подвижность электронов можно существенно увеличить путем добавления небольшого количества углеродных нанотрубок (УНТ) в композит [29]. Поэтому антрациофены перспективны в качестве акцепторной фазы в тернарных композитах полимер/АТ/УНТ. Исследование влияния добавки УНТ на эффективность фотовольтаического преобразования в тернарных композитах донор/акцептор/УНТ ведутся нами в настоящее время.

Таким образом, соединения на основе антрациофенов являются перспективными материалами для их применения в органической фотовольтаике, причем возможно приготовление ОСЭ на их основе по безвакуумной технологии. Однако для создания ячеек с высоким КФП необходима их дальнейшая модификация с целью увеличения подвижности электронов в фазе акцептора. Предположительно, это может быть достигнуто путем введения дополнительных тиофеновых звеньев в молекулу. Такая модификация может способствовать увеличению степени делокализации электрона за счет увеличения размера сопряженной π -системы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-29-19089). Исследование спектроскопических свойств композитов полимер/АТ выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10144).

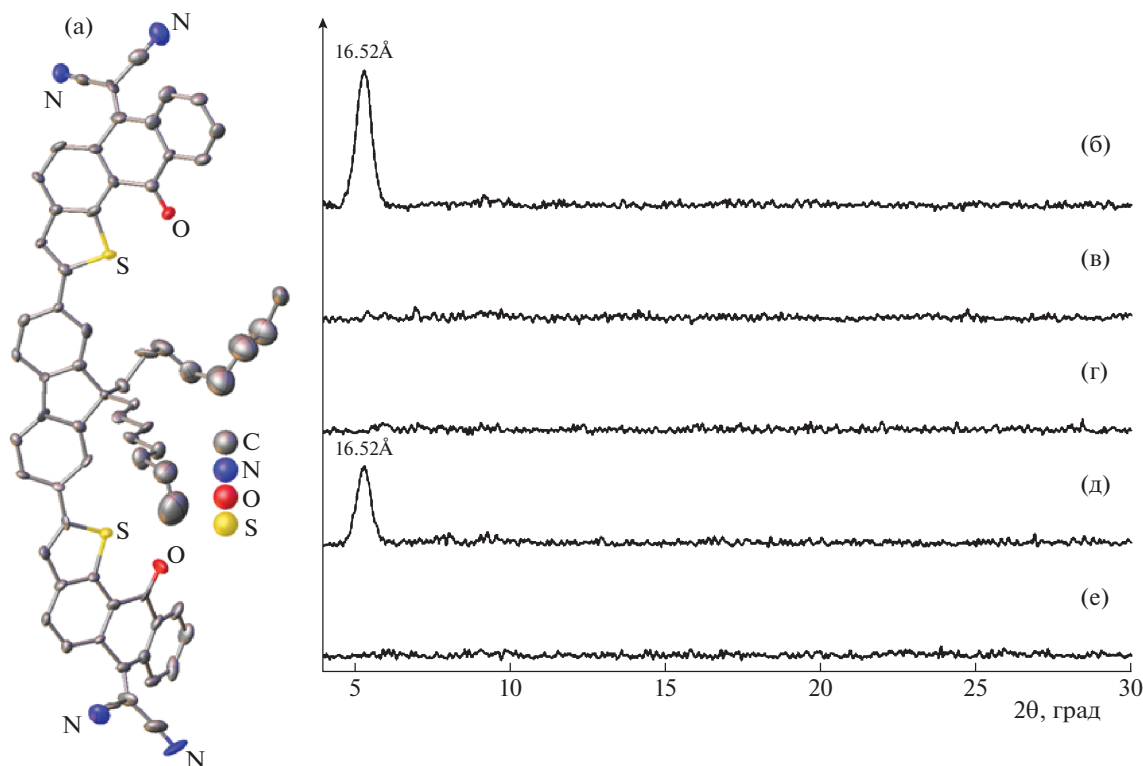


Рис. 6. Структурная модель молекулы АТ 1 (а) и дифрактограммы тонких пленок: б) P3HT, в) PCDTBT, г) АТ 1, д) P3HT/1, е) PCDTBT/1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Facchetti A.* // *Mater. Today*. 2013. V. 16. P. 123.
2. *Cheng Y.J., Yang S.H., Hsu C.S.* // *Chemical Reviews*. 2009. V. 109. P. 5868.
3. *Lin Y., Li Y., Zhan X.* // *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41. P. 4245.
4. *Lu L., Zheng T., Wu Q. et al.* // *Chemical Reviews*. 2015. V. 115. P. 12666.
5. *Wang J., Liu K., Hong Z. et al.* // *Ibid.* 2016. V. 116. P. 14675.
6. *Halls J.J.M., Walsh C.A., Greenham N.C. et al.* // *Nature*. 1995. V. 376. P. 498.
7. *Yu G., Gao J., Hummelen J.C. et al.* // *Science*. 1995. V. 270. P. 1789.
8. *Lin Y.Z., Zhan X.W.* // *Adv. Energy Mater.* 2015. V. 5. P. 1501063.
9. *Wang J.Y., Wang W., Wang X.H. et al.* // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. P. 1702125.
10. *Chen W.Q., Zhang Q.C.* // *J. Mater. Chem. C*. 2017. V. 5. P. 1275.
11. *Li S.X., Liu W.Q., Li C.-Z. et al.* // *Small*. 2017. V. 13. P. 1701120.
12. *Liang N.N., Jiang W., Hou J.H. et al.* // *Mater. Chem. Front.* 2017. V. 1. P. 1291.
13. *Zhang G.Y., Zhao J.B., Chow P.C.Y. et al.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 3447.
14. *Zhao W.C., Li S.S., Yao H.F. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 7148.
15. *Shen F.G., Xu J.Z., Li X.M. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2018. V. 6. P. 15433.
16. *Yuan J., Zhang Y., Zhou L. et al.* // *Joule*. 2019. V. 3. P. 1.
17. *Baranov D.S., Uvarov M.N., Kazantsev M.S. et al.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2018. V. 19. P. 2259.
18. *Brinkmann M.* // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2011. V. 49. P. 1218.
19. *Wakim S., Aich B.-R., Tao Y. et al.* // *Polym. Rev.* 2008. V. 48. P. 432.
20. *Blouin N., Michaud A., Leclerc M.* // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 2295.
21. *Wakim S., Beaupre S., Blouin N. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 5351.
22. *Perez-Gutierrez E., Lozano J., Gaspar-Tanori J. et al.* // *Sol. Energy*. 2017. V. 146. P. 79.
23. *Barreiro-Arguelles D., Ramos-Ortiz G., Maldonado J.L. et al.* // *IEEE J. Photovolt.* 2017. V. 7. P. 191.
24. *Brenes-Badilla D., Coutinho D.J., Amorim D.R.B. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 123. P. 155502.
25. *Mor G.K., Le T.P., Vakhshouri K. et al.* // *ACS. Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. P. 19638.
26. *He Z., Zhong C., Huang X. et al.* // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. P. 4636.
27. *Finck B.Y., Schwartz B.J.* // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. P. 053306.
28. *Gusain A., Singh S., Chauhan A.K. et al.* // *Phys. Lett.* 2016. V. 646. P. 6.
29. *Abeygunasekara W.L., Hiralal P., Samaranyake L. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106. P. 123305.