

## ВЛАСТИВОСТІ АКТИВНОГО ШАРУ ОРГАНІЧНОГО СОНЯЧНОГО ЕЛЕМЕНТУ НА ОСНОВІ ПРОВІДНОГО ПОЛІМЕРУ PSBTVT

*Філоненко О.В., Дем'яненко Є.М., Теремінська М.І., Ткачук О.І., Лобанов В.В.*

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, Київ, Україна  
[filonenko.oksanka@gmail.com](mailto:filonenko.oksanka@gmail.com)

Дуже важливим способом задоволення зростаючих глобальних потреб в енергії за допомогою відновлюваних джерел при мінімізації шкідливого впливу на навколишнє середовище є отримання електричної енергії безпосередньо з випромінювання Сонця з використанням сонячних елементів (СЕ). Незважаючи на те, що в результаті інтенсивного розвитку СЕ на основі кремнію вдалося досягти досить високої ефективності – близько 25%, процес отримання монокристалічного чи аморфного Si високої частоти дороговартісний і вимагає великих затрат часу та енергії. Це спонукає шукати альтернативні матеріали для СЕ. В першу чергу, до таких матеріалів відносяться провідні спряжені полімери, провідність яких при належному допуванні може наближатися до металевої. Основними перевагами органічних сонячних елементів (ОСЕ) є їх незначна вага, простота виготовлення, гнучкість, низька вартість. При використанні провідних полімерів з'являється можливість досить простого регулювання основних параметрів електронної будови молекул ОСЕ, таких як енергії нижчої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО) і вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО), потенціали іонізації (ПІ) донорного (Д) і акцепторного (А) матеріалів активного шару та ширини їх енергетичних щілин ( $E_g$ ).

У роботі наведені результати квантовохімічних розрахунків основних властивостей нижчих олігомерів з числом мономерних ланок ( $n = 1-8$ ) (див. рис. 1) полімеру полі [(4,4-біс(2-етилгексил) - дитієно [3,2-b:2',3'-d] силол) - 2,6 - дііл - альт-(2,1,3-бензотіадіазол)-4,7-дііл] (PSBTVT), який використовують як електронодонорний матеріал в ОСЕ. Всі розрахунки просторової та електронної будови виконані у наближенні ТФГ (B3LYP, 6-31 G\*\*). Енергії перших збуджених синглетних станів розглянутих олігомерів обчислювалися в наближенні залежної від часу ТФГ. Це необхідно для оцінки енергії зв'язування ( $E_b$ ), екситону, що утворюється в донорному матеріалі під дією сонячного випромінювання. Величина  $E_b$  передбачалася рівною різниці енергій  $E_g$  та першого збудженого синглетного стану.

На рис. 1 зображено мономерну ланку PSBTVT з двома гексильними групами біля атома Силіцію, присутність яких забезпечує розчинність полімеру. При проведенні розрахунків вони замінювалися метильними групами, що практично не впливає на положення рівнів енергії фронтальних орбіталей.

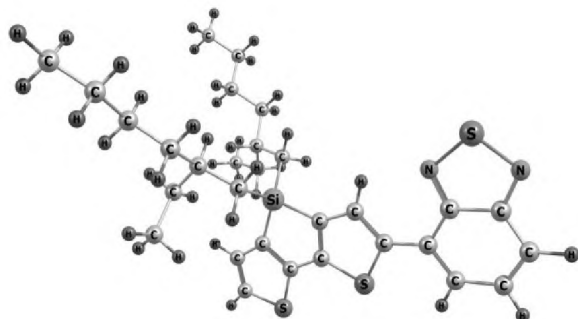
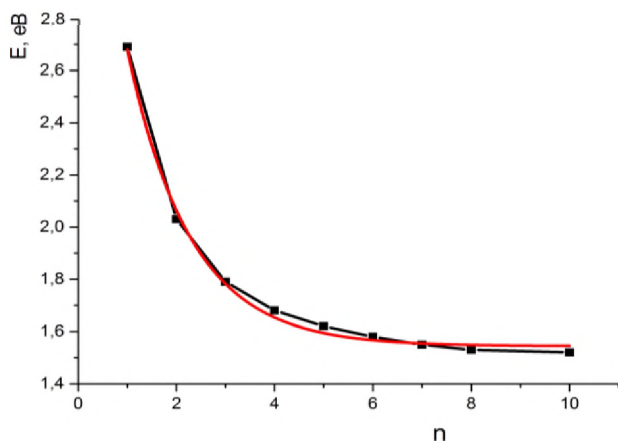


Рис. 1 Мономерна ланка PSBTVT

Експоненціальна апроксимація даних для олігомерів в асимптотичному випадку  $n \rightarrow \infty$  дала для полімеру величину  $E_g = 1,54$  eV (рис. 2), що добре узгоджується з експериментальним значенням 1,50 eV [1]. Для основних мікроскопічних параметрів молекул активного шару ОСЕ на основі PSBTVT (Д) і (6,6)-феніл-С61-метилового естеру

масляної кислоти, [60] РСВМ (А) отримано наступні значення:  $E_{LL}=E(\text{НВМО}_D)-E(\text{НВМО}_A)=0,50$  (дисоціація екситону відбуватиметься, якщо величина  $E_{LL} > E_b$ );  $E_{LH}=E(\text{НВМО}_A)-E(\text{ВЗМО}_D)=0,21$  (дана різниця енергій визначає напругу роз'єданого ланцюга ( $V_{oc}$ ) приладу);  $E_{HH} = E(\text{ВЗМО}_D) - E(\text{ВЗМО}_A) = 0.83$  еВ (чим більше  $E_{HH}$ , тим менше ймовірність рекомбінації електрона та дірки в екситон). Це справедливо для умов об'ємного гетеропереходу, тобто за невеликих відстаней між молекулами PSBTBT і [60] РСВМ.

Для оптимального налаштування граничних електронних рівнів ( $E(\text{НВМО}_D)$ ,  $E(\text{НВМО}_A)$ ,  $E(\text{ВЗМО}_D)$  і  $E(\text{ВЗМО}_A)$ ) фактично слід вирішити компроміс між параметрами, які безпосередньо впливають на ефективність ОСЕ. Так, наприклад, якщо при зменшенні  $\Delta E_{HH}$ , збільшується кількість поглинутих донорним матеріалом фотонів, то  $iV_{oc}$  також зменшиться, щовкрай небажано. Ідеально було б мати  $E_{LL}$  та  $E_{HH}$  достатньо великими для реалізації дисоціації і запобігання рекомбінації екситону, а також достатньо малими, для забезпечення максимального значення величини  $E_{LH}$ , яка безпосередньо впливає на  $V_{oc}$ . Аналіз отриманих величин  $E_b$  показує, що для мономеру вона складає 0,33 еВ, а при збільшенні  $n = 2 - 8$  залишається майже незмінною в інтервалі від 0,26 до 0,28 еВ. Якщо скористатися формулою  $V_{oc} = \frac{1}{e} \left[ \left| E_{ВЗМО}^{ДОНОР} \right| - \left| E_{НВМО}^{АКЦЕПТОР} \right| \right] - 0.3$ , наведеною в [2, 3] для визначення макроскопічного експлуатаційного параметра ОСЕ, напруги роз'єданого ланцюга,  $V_{oc}$ , отримуємо значення 0,90 еВ, що є непоганим показником для сонячних елементів такого типу.



**Рис. 2** Залежність ширини забороненої зони  $E_g$  олігомерів донорного матеріалу PSBTBT від кількості мономерних ланок  $n$   
 $E(eV) = 1,544 + 2,479 \cdot \exp(-0,782 \cdot n)$ .

Отримані результати та їх інтерпретація показують, що квантовохімічне моделювання матеріалів, що використовуються в ОСЕ, дозволяє замінити розгляд великих полімерних молекул їх нижчими олігомерами та оптимально підібрати їх складові елементи для отримання найвищих значень напруги розімкнутого ланцюга.

1. Hou J., Chen H.-Y., Zhang S., Li G. and Yang Y. Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of a low band gap polymer based on silole-containing polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole // Am. Chem. Soc. –2008. –130, № 48. –P. 16144–16145.
2. Li Y. Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: toward suitable electronic energy levels and broad absorption // Acc. Chem. Res. –2012. –45. –P. 723–733.
3. Scharber M.C., Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A.J., Brabec C.J. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—towards 10% energy-conversion efficiency // Advanced Materials. –2006. –18, № 6. – P. 789–794.