

УДК 541(64+14):547.22

# ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИАМИНОЭФИРА, МОЛЕКУЛЯРНО ДОПИРОВАННОГО ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИМ СОЕДИНЕНИЕМ

© 1993 г. А. Р. Тамеев, А. Ю. Крюков, А. В. Ваников

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

117071 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 17.02.92 г.

Экспериментально исследованы фотовольтаические характеристики слоистых структур типа "сан-девич" на основе полимерного фотопроводника полигидроксиаминоэфир + галогенсодержащее соединение (в частности, СBr<sub>4</sub>). Уникальность выбранного полимерного фотопроводника заключается в возможности формирования неравномерной поверхности на освещаемом переходе полимер-Al путем предварительной фотолитографической обработки полимерного слоя. Такое модифицирование поверхности повышает фотовольтаический ток в 5 - 6 раз в УФ- и видимой области спектра. Если помимо создания неравномерности на поверхности в слоистую структуру включить гетеропереход полимер-Se, то фотовольтаический ток повышается еще в ~10 раз. При этом наблюдается слабая зависимость фотовольтаического тока от интенсивности падающего светового потока, благодаря чему при освещенности ~10<sup>-4</sup> Вт/м<sup>2</sup> (на длине волны света 390 нм) достигается эффективность фотопреобразования, равная 1.1%.

## ВВЕДЕНИЕ

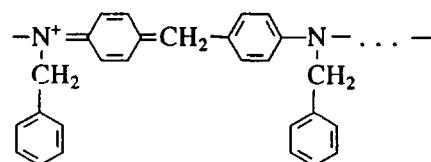
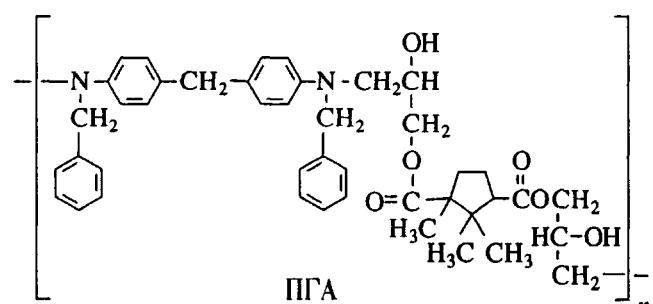
Разработка фотопреобразователей солнечной энергии имеет постоянную актуальность в связи с тем, что они используют возобновляемый источник энергии и являются экологически чистыми. Применение полимерных фотопроводников – перспективное направление, поскольку технология получения полимерных слоев проще и дешевле, чем технология приготовления слоев из кремния или других неорганических полупроводников, которые используют в солнечных батареях.

Из обзора [1] результатов исследований фотопреобразовательных устройств на основе полимерных слоев становится ясно, что относительно высокая эффективность фотопреобразования ( $\geq 1\%$ ) как правило достигается в конъюгированных полимерных системах, нестабильных при обычных атмосферных условиях. В устройствах на основе стабильных на воздухе полимерных систем эффективность фотопреобразования остается невысокой:  $\sim 10^{-5}$  -  $10^{-4}\%$ . Таким образом, одной из задач в разработке солнечных преобразователей является повышение эффективности фотопреобразования устройств на основе полимерных фотопроводников, имеющих устойчивые характеристики.

### *Выбор полимерной системы*

Известно [2], что в полимерном слое, приготовленном из композиции полигидроксиаминоэфира (ПГА) и галогенсодержащего низкомолекулярного соединения под действием ближнего УФ-излучения возникают окрашенные продукты

фотохимических реакций, которые имеют ионную природу. При экспонировании в присутствии СBr<sub>4</sub> образуется ионная форма диаминного фрагмента.



Максимум полосы поглощения окрашенных участков лежит при 630 нм. Кроме того, окрашенные продукты изменяют растворимость слоя в органических растворителях: неокрашенные участки растворяются в неполярных растворителях, окрашенные – в полярных. Таким образом, подбирая растворитель, можно вытравить либо экспонированные участки слоя (позитивный рельеф), либо неэкспонированные участки (негативный рельеф) [2].

Ранее было показано [3], что из ПГА можно получать тонкие слои (~1 - 10 мкм), в которых с

относительно высокой подвижностью происходит транспорт инжектированных дырок. Кроме того, слои ПГА, окрашенные за счет экспонирования или введения молекул красителя, обладают фотопроводимостью в видимой области спектра.

С учетом того, что неоднородность фотопроводникового слоя существенно улучшает фотоэлектрические характеристики [4], различная растворимость экспонированных и неэкспонированных УФ-излучением участков была использована для получения неоднородной поверхностной структуры.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С учетом особенностей композиций ПГА + галогенсодержащее соединение были приготовлены фотоэлектрические ячейки сандвичевой структуры, показанной на рис. 1. В ячейке типа 1 слой полиметакрилового лака, нанесенный на подложку, высушивали при  $\sim 373$  К в течение 2 ч; в результате получали слой толщиной  $\leq 0.5$  мкм. В ячейке типа 2 слой селена толщиной  $\leq 0.5$  мкм наносили на неподогреваемую подложку методом термического напыления в вакууме при остаточном давлении  $\sim 1 \times 10^{-2}$  Па. Смесь ПГА СВг<sub>4</sub> ([ПГА] = [СВг<sub>4</sub>]) растворяли в хлороформе, предварительно очищенном двукратной перегонкой, наносили на слой 2 и высушивали при комнатной температуре в течение 1 сут. В результате получали полимерный слой толщиной  $\sim 0.7 - 0.8$  мкм. Далее литографическим методом получали позитивный рельеф на полимерном слое, вымывая окрашенные участки в смеси метанола и ДМСО с объемным соотношением 3 : 1 в течение 20 с. Максимальная глубина рельефа была равна толщине полимерного слоя. При экспонировании использовали растровый шаблон с минимальным размером линейчатых элементов 5 мкм, которые полностью воспроизводились на полимерном слое после проявления. Образцы с рельефом и

без рельефа на поверхности обозначены на рис. 1 как а и б соответственно. Верхний Al электрод наносили методом термического распыления металла в вакууме. В такой структуре слой 2 изолировал прямой контакт верхнего электрода с нижним в тех местах, где полимерный слой мог оказаться вытравленным полностью.

Фотовольтаические характеристики полученных образцов регистрировали на экспериментальной установке, включающей измерительную ячейку с образцом, источник света (лампа ДКСШ-500 и монохроматор МДР-72), электрометрический усилитель ТР-84М. Образец освещали со стороны металлического электрода. Энергетическую освещенность  $P_{in}$  образцов измеряли при помощи радиационного термоэлемента РТН-31С и комбинированного измерителя Щ300 и изменяли, варьируя нейтральные светофильтры типа НС.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для сравнения были выполнены измерения фотовольтаических параметров образцов с позитивным рельефом на поверхности (тип а) и без рельефа (тип б). На рис. 2 показана зависимость фототока короткого замыкания, отнесенного к падающей энергетической освещенности,  $j_{k,z}/P_{in}$  от длины волны излучения для образцов типа 1а и 1б (для разных длин волн  $P_{in}$  находится в интервале 0.27 - 0.90 Вт/м<sup>2</sup>). Форма кривых практически одинакова: максимальные величины фототока лежат в полосе поглощения полимера и КПД полимера с СВг<sub>4</sub> (300 - 350 нм), а также в области поглощения окрашенного продукта (630 нм). Очевидно, что последнее обусловлено присутствием остатков окрашенного продукта в слое после вымывания. Концентрацию окрашенных продуктов можно увеличить, облучив образец УФ-светом. Следовательно, можно управлять оптической плотностью (коэффициентом поглощения) слоя в красной области спектра.

Абсолютные значения  $j_{k,z}$  в образце 1а больше в 5 - 6 раз, чем в образце 1б. Повышение фототока связано с наличием линейчатого рельефа на поверхности полимерного слоя, что обеспечивало увеличение поглощения света за счет рассеяния на неоднородной поверхности и (возможно) более эффективную фотогенерацию носителей заряда в приэлектродной области благодаря появлению областей с повышенной напряженностью контактного поля на переходе металл-полимер.

КПД фотопреобразования рассчитывают по формуле

$$\text{КПД} = \frac{j_{k,z} U_{o.u}}{P_{in}} f \times 100\% = \frac{j_{max} U_{max}}{P_{in}} \times 100\%, \quad (1)$$

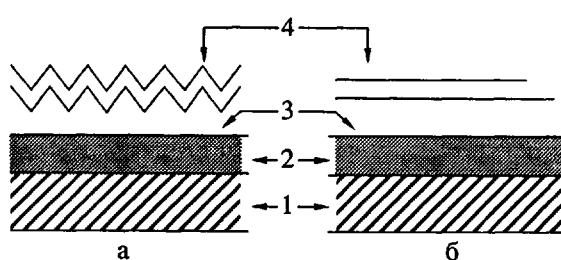


Рис. 1. Схема расположения слоев в фотоэлектрической ячейке: 1 – стеклянная подложка с электропроводящим слоем SnO<sub>2</sub>; 2 – слой полиметакрилового лака (ячейка типа 1) или слой селена (ячейка типа 2); 3 – фотопроводниковый слой полимерной системы ПГА + СВг<sub>4</sub>; 4 – полупрозрачный алюминиевый электрод. а, б – ячейка с рельефом и без рельефа на поверхности фотопроводника соответственно.

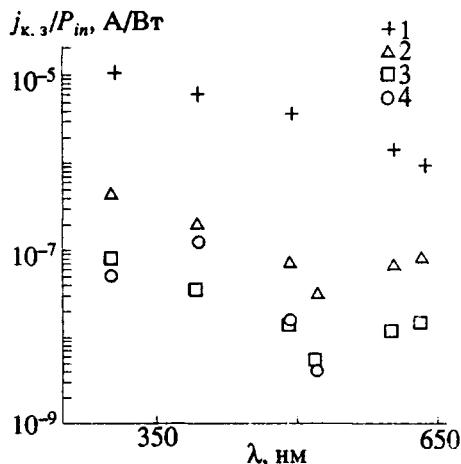


Рис. 2. Отношение фотовольтаического тока (режим короткого замыкания цепи) к падающей световой энергии в зависимости от длины волны света в образцах 2a (1), 1a (2), 1б (3), Al–Se–SnO<sub>2</sub> (4). Обозначения соответствуют принятым в тексте: 1 – гетеропереход полимер–селен отсутствует, 2 – гетеропереход полимер–селен присутствует, а – слой полимера с рельефом, б – слой полимера без рельефа.

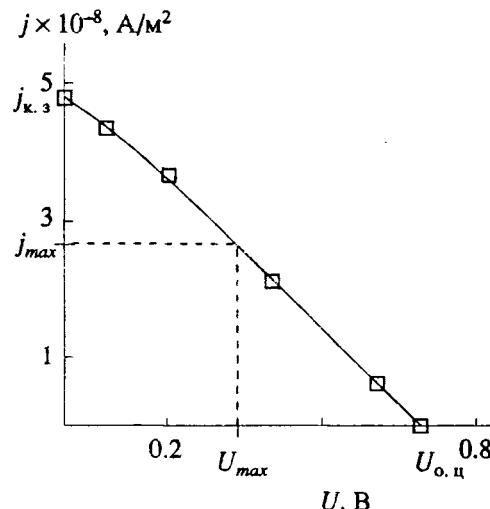


Рис. 3. Вольтамперная характеристика фотовольтаического тока (режим короткого замыкания цепи) образца типа 1a. Освещение монохроматическим светом  $\lambda = 390$  нм со стороны Al-электрода, падающая световая энергия  $P_{in} = 7.46 \times 10^{-2}$  Вт/м<sup>2</sup>.

где  $j_{max}$  и  $U_{max}$  – значения фототока и фото-ЭДС при оптимальном нагрузочном сопротивлении, обеспечивающем максимальный КПД устройства,  $f$  – коэффициент заполнения. Параметры, входящие в эту формулу, определяют из вольтамперной характеристики фотовольтаического тока.

Вольтамперная характеристика фотовольтаического тока, полученная на образце типа 1a (с рельефной поверхностью) при освещении монохроматическим светом  $\lambda = 390$  нм, показана на рис. 3. Напряжение открытой цепи  $U_{o,ц} \approx 0.7$  В, коэффициент заполнения  $f = 0.23$ . В образцах 1б  $U_{o,ц} \approx 0.6 - 0.7$  В и  $f \approx 0.20 - 0.22$ . Фотопотенциал на Al-электроде имел отрицательную полярность. На основании полученных параметров были рассчитаны КПД фотопреобразования, которые с учетом коэффициента пропускания Al-электрода оказались равны  $1.1 \times 10^{-4}$  и  $2.2 \times 10^{-5}\%$  для образцов 1a и 1б соответственно.

На рис. 2 представлены также значения фотовольтаического тока короткого замыкания в образцах типа 2a и для сравнения приведены значения  $j_{k,3}/P_{in}$  в образцах типа Al–Se–SnO<sub>2</sub>. Как видно, фотовольтаический ток в образцах типа 2a превышает на порядок величины токов в образцах других типов. Очевидно, что наблюдаемое повышение  $j_{k,3}$  не обусловлено фотовольтаическим током в слое селена, связанным с наличием контактного потенциала на переходе Al–Se или Se–SnO<sub>2</sub>. Следовательно, основной вклад в увеличение фототока вносят носители заряда, образующиеся на переходе полимер–Se. Как и в образцах без слоя

Se, на Al-электроде присутствует отрицательный фотопотенциал величиной  $U_{o,ц} = 0.7$  В.

Достаточно любопытные результаты были получены при изменении падающей энергетической освещенности  $P_{in}$  в образцах типа 2: с уменьшением  $P_{in}$  на ~2 порядка величина  $j_{k,3}$  падала лишь в ~2 раза, а напряжение открытой цепи  $U_{o,ц}$  уменьшалось на несколько процентов. Такая картина наблюдалась при всех длинах волн света (300, 390, 490, 600, 630 нм), лежащих в области поглощения полимерной композиции или селена. Для примера на рис. 4 представлена люксамперная зависимость фотовольтаического тока в образце типа 2a при монохроматическом освещении  $\lambda = 390$  нм. На этом же рисунке показаны значения КПД фотопреобразования, рассчитанные по формуле (1), при соответствующей падающей энергии. Благодаря слабой зависимости  $j_{k,3}$  от  $P_{in}$ , при  $P_{in} = 7.5 \times 10^{-5}$  Вт/м<sup>2</sup> КПД достигает значения 1.1% ( $f = 0.25$ ). Наблюдаемый вид люксамперной характеристики, по-видимому, связан с сильной рекомбинацией носителей заряда в переходной области полимер–селен, при этом квантовый выход фотогенерации носителей заряда является, вероятно, достаточно высоким. В образцах типа 1 (без перехода полимер–селен) люксамперная характеристика близка к линейной зависимости, поэтому сильного повышения КПД фотопреобразования с уменьшением  $P_{in}$  не происходит.

Как видно, полимерные системы на основе ПГА обладают фотовольтаическими свойствами и позволяют формировать микрорельеф на поверхности слоя. Таким образом, проведя литографию

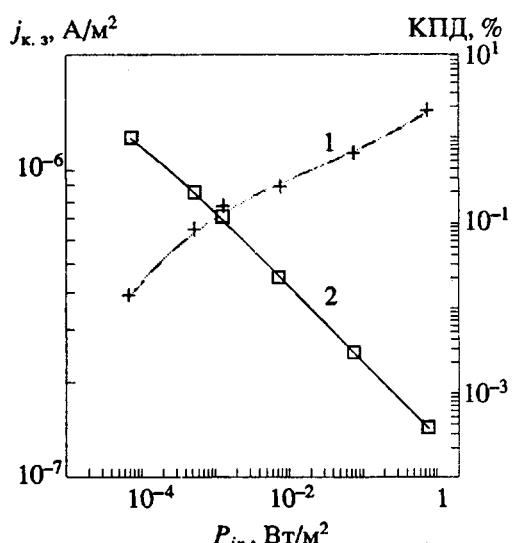


Рис. 4. Люксамперная характеристика образца типа 2а при освещении со стороны Al-электрода монохроматическим светом  $\lambda = 390$  нм (1) и соответствующие значения КПД фотопреобразования (2).

фическую обработку, можно создавать активные элементы фотопреобразовательных устройств. Перспективная технология исключает дорогостоящие стадии легирования, отличается простотой и позволяет реализовать ряд принципиально новых эффектов.

Для повышения КПД преобразования в условиях дневного освещения ( $\sim 750$  Вт/м<sup>2</sup>) следует, как мы полагаем, увеличивать коэффициент поглощения видимого света в полимерном слое и одновременно уменьшать толщину этого слоя до размеров, сравнимых с глубиной проникновения контактного поля, что должно повысить эффективность генерации и сбора носителей заряда.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vannikov A.V., Zhuravleva T.S. // J. Molec. Electronics. 1989. V. 5. P. 63.
2. Крюков А.Ю., Ткачев В.А., Ванников А.В., Маркевич Н.Н., Пост М., Херхольд Х.-Х. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 7. С. 548.
3. Крюков А.Ю., Пахратдинов А.А., Ванников А.В., Аникеев А.В., Костенко Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2176.
4. Хамакава Й., Окамото Х. // Аморфные полупроводники и приборы на их основе. М., 1986. С. 208.

## Photoconverter Based on Polyhydroxyaminoester Doped with Molecules of a Halogen-Containing Compound

A. R. Tameev, [A. Yu. Kryukov] and A. V. Vannikov

Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Leninskii Prospekt 31, 117071 Russia

**Abstract** – Photovoltaic characteristics of sandwich-type structures based on a polymeric photoconductor, polyhydroxyaminoester doped with molecules of a halogen-containing compound (in particular,  $CBr_4$ ), were experimentally studied. The unique property of the polymeric photoconductor chosen was that it was possible to obtain an inhomogeneous interface in the illuminated polymer-Al junction by preliminary photolithographic treatment of the polymer layer. This modification of the surface increased the photovoltaic current 5–6-fold in the UV and visible spectral ranges. An additional ten-fold increase in the photocurrent was obtained if a polymer-Se heterojunction was included in the sandwich structure in addition to creating the aforementioned surface inhomogeneity. This was accompanied by a weak dependence of the photovoltaic current on the incident light flux intensity. As a result, the photoconversion efficiency of 1.1% was reached at an illumination of about  $10^{-4}$  W/m<sup>2</sup> (at a wavelength of 3090 nm).