УДК 535.215

Микитюк А. О.¹, асп.
Кондратенко С.В.², д.ф.-м.н., проф.

Оптичні властивості PEDOT:PSS-кремнієвих сонячних елементів

^{1,2}Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13,

¹Казенне підприємство спеціального машинобудування «Арсенал», 01010, м. Київ, вул. Московська, 8

e-mail: ¹mykytiuk_nastya@ukr.net

²kondr@univ.kiev.ua

A.O. Mykytiuk¹, PhD Stud.
S.V. Kondratenko², Dr. Sci., Prof.

Optical properties of PEDOT:PSS-silicon solar cells

^{1,2}Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, Kyiv, Volodymyrska st., 64/13,

¹State enterprise of a special instrumentation "Arsenal", 01010 Kyiv, Moskovska st., 8

e-mail: ¹mykytiuk_nastya@ukr.net

²kondr@univ.kiev.ua

У роботі досліджуються оптичні та електричні втрати в сонячних елементах PEDOT:PSS/n-Si за допомогою спектроскопічної еліпсометрії та вимірювання вольт-амперних характеристик. Основна мета статті – з'ясувати роль міжфазного шару в процесах оптичного відбиття та рекомбінації носіїв заряду.

Ключові слова: PEDOT:PSS/n-Si сонячні елементи, спектроскопічна еліпсометрія, міжфазний шар.

We study the optical and electrical losses in PEDOT:PSS/n-Si solar cells using spectroscopic ellipsometry and current-voltage measurements. The optical constants and thickness of the PEDOT:PSS films were studied using spectroscopic ellipsometry performed by a SE-2000 SEMILAB ellipsometer spanning the NIR–VIS–UV range with a resolution of 5 nm. The results were analyzed using a four-layer model involving the n-type silicon (001) substrate, interfacial layer between Si and polymer films, PEDOT:PSS thin film, and a surface roughness layer. The key to understand the origin of the losses is that the studied junctions have an interfacial layer between organic (PEDOT:PSS) and inorganic substrates. The dielectric functions of the PEDOT:PSS were fitted with the known thickness and the assumption of a negligible roughness (i.e. that the roughness is much smaller than the wavelength). Using the complex dielectric function, the optical constants (refractive index n and extinction coefficient k) were calculated. In addition to real and imaginary part of the refractive index, the absorption coefficient was calculated. The produced hybrid solar cells show efficiencies around 7%.

Key Words: PEDOT:PSS/n-Si solar cells, spectroscopic ellipsometry, interfacial layer, optical constants.

Статтю представив д.ф.-м.н., проф. Макарець М.В.

Вступ

Полімери полі(3,4-етилендіокситіо-фену) (PEDOT) та полі(стиренсульфонату) (PSS) утворюють провідні шари, прозорі для видимого світла [1,2]. Вони являють собою сильно леговані органічні напівпровідники з провідністю р-типу з шириною забороненої зони $\sim 1,6$ eV [3].

Високопровідний полімер PEDOT:PSS може використовуватись в електроніці як альтернатива звичайним прозорим провідним оксидам, таким як оксид індію-олова (ITO), легований оксид цинку тощо [4]. Хоча оптична прозорість PEDOT:PSS досить близька до плівок на основі ITO, їх відносно високий опір залишається

перешкодою для застосування в оптоелектроніці. Попередні дослідження показали, що хімічна обробка PEDOT:PSS відіграє головну роль у зміні його морфології та провідності [5]. Змішуючи PEDOT:PSS з різними розчинниками, такими як диметилсульфоксид (DMSO), а також шляхом відпалу при високих температурах провідність може бути збільшена на кілька порядків [6]. PEDOT:PSS є досить складною речовиною, що здатна утворювати гелеві кульки розмірами від мікро- до нанометрів, при цьому збагачені PEDOT частини ланцюгів дифундують до серцевини кульки, а частини, збагачені PSS, утворюють структуру, подібну до оболонки [7]. У звичайному водному розчині PEDOT:PSS

ланцюги мають тенденцію утворювати компактні спіралі, які випадковим чином упаковуються у твердотільні плівки в процесі висихання. У цьому випадку морфологія плівок завжди відіграє значну роль у переносі об'ємного заряду, тому величина поверхневої провідності може змінюватись в широких межах [8]. Однак дослідження розсіювання рентгенівських променів на малі кути, а також експерименти з переносу заряду показують, що за наявності домішок компактні спіралі перетворюються на більш витягнуті, так що локалізовані електронні стани частково делокалізуються, що призводить до збільшення рухливості носіїв заряду [9]. У витягнутій конформації бар'єри дещо знижені, що призводить до полегшення транспорту заряду. Ефект цих морфологічних модифікацій особливо проявляється у властивостях переносу заряду при низьких температурах, а також на частотно-залежній провідності.

Внаслідок прозорості PEDOT:PSS для видимого світла його оптичні константи відіграють дуже важливу роль, допомагаючи описати поведінку цієї тонкої плівкової системи. Для їх визначення можна використовувати спектральну еліпсометрію, яка є ефективною методикою дослідження оптичних констант тонких органічних шарів, нанесених на провідні або ізолюючі підкладки [10-12].

У цій роботі ми досліджуємо оптичні властивості гетеропереходів PEDOT:PSS/n-Si методом вимірювання вольт-амперних характеристик (J-V), а також методом спектроскопічної еліпсометрії. Було проаналізовано спектральні залежності оптичних констант тонких плівок PEDOT:PSS, нанесених на кремнієву основу, та визначаємо роль міжфазного шару між органічними та неорганічними матеріалами.

Методика експерименту

Для виготовлення сонячних елементів було використано як підкладку пластину Si(100) з провідністю n-типу, які відполіровані з обох сторін, леговані фосфором, мають питомий опір 4,5 Ом·см та товщину 500 мкм. Спочатку зразки Si були очищені ультразвуком в ацетоні, етанолі та деіонізованій воді протягом 20 хв у кожній з рідин при температурі 30 °C. Далі вони були занурені у 30%-ий розчин фторидної кислоти (HF) для того, щоб видалити шар оксиду кремнію. Для збільшення електропровідності полімерної плівки та створення інтерфейсу до гідрофобного Н-пасивованого кремнію, до розчину PEDOT:PSS

було додано 5% (об.) диметилсульфоксиду як вторинного допantu та поверхнево-активну речовину (0,025% (об.) додецилсульфату натрію). Потім плівка була осаждена на центрифугі при 3000 об/хв протягом 20 с і термічно відпалена при 140 °C протягом 30 хв за стандартних атмосферних умов. Нарешті, для утворення верхнього контакту на поверхні полімеру було термічно випаровано золоту сітку через маску, з шириною полоси 180 мкм. Для створення другого контакту в кремнієву підкладку було нанесено алюмінієвий електрод методом термічного випаровування в вакуумі.

Електричні властивості сонячних елементів, отриманих за описаною вище методикою, досліджувались шляхом вимірювання вольт-амперних характеристик (залежностей густини струму від прикладеної напруги, J-V) при опроміненні світлом стандартного спектру (AM1.5G) з використанням аналізаторів Agilent 4156C Semiconductor. Оптичні константи та товщина плівок PEDOT:PSS досліджувались за допомогою спектроскопічної еліпсометрії, яку виконували еліпсометром SE-2000 SEMILAB, що охоплює діапазон від близького інфрачервоного до ультрафіолетового світла (190 – 2000 нм) з роздільною здатністю 5 нм.

Результати та обговорення

Для визначення товщини шарів, що утворюють гетероструктуру, було використано спектральну еліпсометрію. Було виміряно комплексне відношення коефіцієнта відбиття $\rho = r_p/r_s = \tan\psi \cdot e^{i\Delta}$, де ρ – відношення комплексних коефіцієнтів відбиття Френеля для p -поляризованого (r_p) і s -поляризованого (r_s) світла. $\tan\psi$ являє собою абсолютне значення цього відношення, а Δ описує різницю фаз між p - і s -поляризованим світлом. Далі, з використанням моделей Друде та Коші було побудовано спектральні апроксимації експериментальних значень еліпсометричних кутів ($\tan\psi$ та $\cos\Delta$) шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення між вимірюваними та обчисленими еліпсометричними кутами. Результати було проаналізовано за допомогою чотиришарової моделі, що бере до уваги наявність підкладки кремнію (001) n-типу, міжфазного шару між Si та полімерними плівками, тонкої плівки PEDOT:PSS та шорсткого поверхневого шару. Було виявлено, що товщина полімерного шару на кремнієвій підкладці становила близько (50 ± 1) нм, а на поверхні Si виявлено плівку SiO_x товщиною 1,4 нм. Її оптичні константи, n і k , були близькими

до оптичних констант оксиду кремнію. Тому, незважаючи на покриття підкладки розчином PEDOT:PSS відразу після її обробки HF, у процесі виробництва утворився інтерфейсний шар.

Рис. 1. Спектральні залежності оптичних констант тонкої плівки PEDOT:PSS на поверхні кремнію.

Рис. 2. Спектр коефіцієнта відбивання світла (R) від гібридного сонячного елемента PEDOT:PSS/n-Si.

Наявність прошарку окислу може значно погіршити експлуатаційні властивості сонячних елементів через збільшення рекомбінаційних та оптичних втрат. На рис. 1 показані спектральні залежності оптичних констант PEDOT:PSS, а на рис. 2 – відповідний спектр відбивання, виміряний при нормальному падінні випромінювання.

Напруга холостого ходу (близько $\sim 0,56$ В) вимірювалася за опромінення світлом загального стандартного спектру (AM1.5G) інтенсивністю 100 мВт/см^2 , див. рис. 3. Виготовлені гібридні

сонячні батареї мають ефективність близько 7% через низьке значення коефіцієнта заповнення (56,5%) і струму короткого замикання ($20,5 \text{ мА/см}^2$). Основна причина полягає в тому, що Au електрод призвів до втрати 35% інтенсивності падаючого світла внаслідок затінення та неоптимізованого збору фотозбуджених носіїв заряду.

Рис. 3. Вольт-амперна характеристика гібридного сонячного елемента PEDOT:PSS/n-Si при опроміненні світлом загального стандартного спектру AM1.5G.

Висновки

Основним для розуміння природи оптичних та електричних втрат у сонячних елементах PEDOT:PSS/n-Si є те, що досліджувані гетероструктури містять міжфазний шар між органічними (PEDOT:PSS) та неорганічними (кремній) складовими. Діелектричні функції PEDOT:PSS були визначені за відомою товщиною за припущення про незначну шорсткість (тобто, товщина шорсткого поверхневого шару набагато менша за довжину хвилі падаючого світла). За допомогою комплексної діелектричної функції були розраховані оптичні константи: показник заломлення n та коефіцієнт загасання k . Окрім дійсної та уявної частини показника заломлення, було розраховано також коефіцієнт поглинання α ($\alpha = 4\pi k/\lambda$).

Список використаних джерел

1. Kirchmeyer V. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) / V. Kirchmeyer, K. Reuter. // Journal of Materials Chemistry. – 2005. – 15 (21). – С. 2077–2088.

References

1. KIRCHMEYER, V. & REUTER, K. (2005) Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *J. Mater. Chem.* 15. p. 2077–2088.

2. Hwang J. Spectroscopic study on sputtered PEDOT PSS: Role of surface PSS layer / J. Hwang, F. Amy, A. Kahn. // *Organic Electronics*. – 2006. – 7. – C. 387–396.
3. Schmidt J. Organic-silicon heterojunction solar cells: Open-circuit voltage potential and stability / J. Schmidt, V. Titova, D. Zielke. // *Applied Physics Letters*. – 2013. – 103 (18). – C. 183901.
4. Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene–polystyrene sulfonate as the transparent anode / [Y. Cao, G. Yu, C. Zhang та ін.]. // *Synthetic Metals*. – 1997. – 87. – C. 171–174.
5. Sangeeth C. S. S. Correlation of morphology and charge transport in poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT–PSS) films / C. S. S. Sangeeth, M. Jaiswal, R. Menon. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – 21. – C. 072101.
6. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) film through solvent treatment / [J. Ouyang, Q. Xu, C. Chu та ін.]. // *Polymer*. – 2004. – 45. – C. 8443–8450.
7. Microscopical investigations of PEDOT: PSS thin films / U. Lang, E. Müller, N. Naujoks, J. Dual. // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – 19 (8). – C. 1215–1220.
8. Sangeeth C. S. S. Charge transport in transparent conductors: A comparison / C. S. S. Sangeeth, M. Jaiswal, R. Menon. // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – 105 (6). – C. 063713.
9. Bagchi D. Conformational modification of conducting polymer chains by solvents: Small-angle X-ray scattering study / D. Bagchi, R. Menon. // *Chemical Physics Letters*. – 2006. – 425 (1). – C. 114–117.
10. Hoppe H. Optical constants of conjugated polymer/fullerene based bulk-heterojunction organic solar cells / H. Hoppe, N. S. Sariciftci, D. Meissner. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2002. – 385 (1). – C. 113–119.
11. Infrared ellipsometry characterization of conducting thin organic films / [M. Schubert, C. Bundesmann, G. Jacopic та ін.]. // *Thin Solid Films*. – 2004. – 455. – C. 295–300.
12. Surface morphology, optical properties, and conductivity changes of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulphonate) by using additives / [J. Gasiowski, R. Menon, K. Hingerl та ін.]. // *Thin Solid Films*. – 2013. – 536. – C. 211–215.
2. HWANG, J., AMY, F. & KAHN, A. (2006) Spectroscopic study on sputtered PEDOT PSS: Role of surface PSS layer. *Org. Electron.* 7. p. 387–396.
3. SCHMIDT, J., TITOVA, V. & ZIELKE, D. (2013) Organic-silicon heterojunction solar cells: Open-circuit voltage potential and stability. *Appl. Phys. Lett.* 103 (18). p. 183901.
4. CAO, Y., YU, G., ZHANG, C., MENON, R. & HEEGER, A.J. (1997) Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene–polystyrene sulfonate as the transparent anode. *Synth. Met.* 87. p. 171–174.
5. SANGEETH, C.S.S., JAISWAL, M. & MENON, R. (2009) Correlation of morphology and charge transport in poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT–PSS) films. *J. Phys. Condens. Matter.* 21. p. 072101.
6. OUYANG, J., XU, Q., CHU, CH-W., YANG, Y., LI, G. & SHINAR, J. (2004) On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) film through solvent treatment. *Polymer*. 45. p. 8443–8450.
7. LANG, U., MÜLLER, E., NAUJOKS, N. & DUAL, J. (2009) Microscopical investigations of PEDOT: PSS thin films. *Adv. Funct. Mater.* 19 (8). p. 1215–1220.
8. SANGEETH, C.S.S., JAISWAL, M. & MENON, R. (2009) Charge transport in transparent conductors: A comparison. *J. Appl. Phys.* 105 (6). p. 063713.
9. BAGCHI, D. & MENON, R. (2006) Conformational modification of conducting polymer chains by solvents: Small-angle X-ray scattering study. *Chem. Phys. Lett.* 425 (1). p. 114–117.
10. HOPPE, H., SARICIFTCI, N.S. & MEISSNER, D. (2002) Optical constants of conjugated polymer/fullerene based bulk-heterojunction organic solar cells. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 385 (1). p. 113–119.
11. SCHUBERT, M., BUNDESMANN, C., JACOPIC, G., MARESCH, H., ARWIN, H., PERSSON, N.-C., ZHANG, F. & INGANÄS, O. (2004) Infrared ellipsometry characterization of conducting thin organic films. *Thin Solid Films*. 455. p. 295–300.
12. GASIOROWSKI, J., MENON, R., HINGERL, K., DACHEV, M. & SARICIFTCI, N.S. (2013) Surface morphology, optical properties, and conductivity changes of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulphonate) by using additives. *Thin Solid Films*. 536. p. 211–215.

Надійшла до редколегії 13.09.18