



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012126867/04, 28.06.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.06.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.06.2012

(43) Дата публикации заявки: 10.01.2014 Бюл. № 1

(45) Опубликовано: 20.09.2014 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2009113450 A1, 17.09.2009 . US 20110272030 A1, 10.11.2011 . WO 2011147819 A2 (EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE ZÜRICH), 01.12.2011 . RU 2427058 C1, 20.08.2011

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт академика Семенова, 1, ФГБУН ИПХФ РАН, Директору ИПХФ РАН, академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Трошин Павел Анатольевич (RU),
Сусарова Диана Каримовна (RU),
Разумов Владимир Федорович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН) (RU)

(54) ОРГАНИЧЕСКОЕ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКОЕ УСТРОЙСТВО, СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области органической электроники, а именно к органическим фотовольтаическим устройствам (солнечным батареям и фотодетекторам), изготовленным с использованием органических фторсодержащих соединений в качестве модифицирующих добавок. Изобретение относится к органическому фотовольтаическому устройству с объемным гетеропереходом, содержащему последовательно расположенные подложку, дырочно-собирающий электрод, дырочно-транспортный слой, фотоактивный слой, состоящий из смеси полупроводникового материала n-типа, полупроводникового материала р-типа и органического фторсодержащего соединения, электрон-транспортный слой, электрон-собирающий

электрод, подложку. При этом фотоактивный слой дополнительно содержит фторсодержащий модификатор F1-F8 в концентрации от 0.000000001% до 40% по весу. Также изобретение относится к способу изготовления фотовольтаического устройства, который заключается в том, что фторсодержащий модификатор вводят в раствор полупроводниковых компонентов, из которого отливают затем фотоактивные пленки. Также изобретение относится к применению фторсодержащих модификаторов F1-F8 для улучшения характеристик органических солнечных батарей с объемным гетеропереходом. Технический результат заключается в разработке новых добавок-модификаторов наноструктуры полимер-фуллереновых систем, способных



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
H01L 51/42 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012126867/04, 28.06.2012

(24) Effective date for property rights:
28.06.2012

Priority:

(22) Date of filing: 28.06.2012

(43) Application published: 10.01.2014 Bull. № 1

(45) Date of publication: 20.09.2014 Bull. № 26

Mail address:

142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
akademika Semenova, 1, FGBUN IPKhF RAN,
Direktoru IPKhF RAN, akademiku S.M. Aldoshinu

(72) Inventor(s):

Troshin Pavel Anatolevich (RU),
Susarova Diana Karimovna (RU),
Razumov Vladimir Fedorovich (RU)

(73) Proprietor(s):

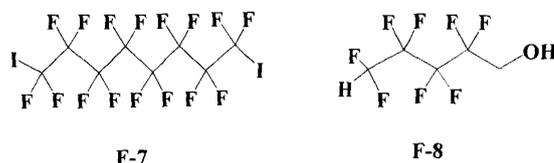
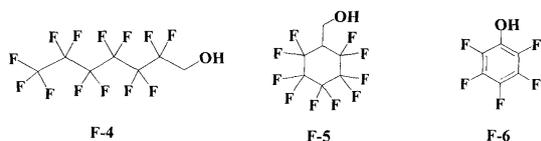
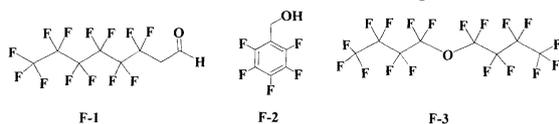
Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki RAN (IPKhF RAN) (RU)

(54) **ORGANIC PHOTOVOLTAIC DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF AND USE OF FLUORINE-CONTAINING MODIFIERS TO ENHANCE ORGANIC SOLAR PANEL PERFORMANCE**

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: invention relates to organic electronics and specifically to organic photovoltaic devices (solar panels and photodetectors) using organic fluorine-containing compounds as modifying additives. The invention relates to an organic photovoltaic device with a bulk heterojunction, comprising series-arranged substrate, hole-collecting electrode, hole-transporting layer, photoactive layer consisting of a mixture of an n-type semiconductor material, a p-type semiconductor material and an organic fluorine-containing compound, an electron-transporting layer, an electron-collecting electrode and a substrate. The photoactive layer further contains a fluorine-containing modifier

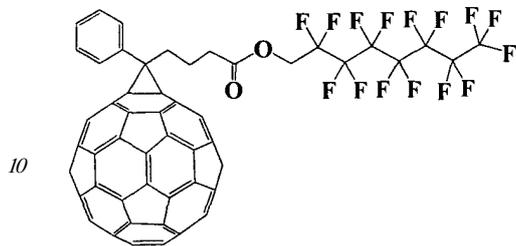


F1-F8 in concentration of 0.00000001-40 wt %. The invention also relates to a method of making a photovoltaic device, where a fluorine-containing modifier is added to a solution of semiconductor components, from which photoactive films are formed. The invention also relates to use of fluorine-containing modifiers F1-F8 to enhance performance of organic solar panels with a bulk heterojunction.

EFFECT: developing novel nano-structure modifying additives for polymer-fullerene systems capable of enhancing performance of photovoltaic devices.

3 cl, 14 dwg, 8 tbl, 8 ex

Добавление небольшого количества фторированного производного фуллерена F-[60]PCBM к системе P3HT/[60]PCBM также приводит к значительному улучшению фотовольтаических характеристик устройств, в частности, фактора заполнения [6 - Q. Wei, T. Nishizawa, K. Tajima, K. Hashimoto, Self-organized buffer layers in organic solar cells. Adv. Mater. 2008, 20, 2211-2216].



F-[60]PCBM

Важным открытием стало обнаружение влияния различных модифицирующих химических добавок на морфологию фотоактивного слоя, и, следовательно, на характеристики фотовольтаических устройств на основе полимер-фуллереновой смеси. Так, например, в качестве добавок, улучшающих эффективности преобразования света устройств с объемным гетеропереходом, используют высококипящие растворители [7 - A.J. Moulé, K. Meerholz, Controlling morphology in polymer-fullerene mixtures. Adv. Mater. 2008, 20, P.240-245. 8 - C.V. Hoven, X.-D. Dang, R.C. Coffin, J. Peet, T.-Q. Nguyen, G.C. Bazan, Improved Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells Through the Reduction of Phase Separation via Solvent Additives. Adv. Mater. 2010, 22, P. E63-E66].

Помимо классических растворителей в качестве добавок-модификаторов наноструктуры полимер-фуллереновой системы использовали и другие группы химических соединений. Например, в качестве добавок применяли серию различных 1,8-дизамещенных октанов [9 - J.K. Lee, W.L. Ma, C.J. Brabec, J. Yuen, J.S. Moon, J.Y. Kim, K. Lee, G.C. Bazan, A.J. Heeger, Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 3619-3623; 10 - G.C. Bazan, Processing additives for fabricating organic photovoltaic cells, патент США US 2009/0108255 A1 от 30.04.2009].

В последние годы идет непрекращающийся поиск новых добавок-модификаторов наноструктуры полимер-фуллереновых систем, способных улучшать характеристики фотовольтаических устройств. Нужно отметить, что все использованные ранее добавки модифицировали морфологию фотоактивного слоя при формировании пленки, но не вводились в состав фотоактивного композита. В заявляемом изобретении защищаются органические фотовольтаические устройства (органические солнечные батареи и фотодетекторы) с объемным гетеропереходом, отличающиеся тем, что их фотоактивный слой (3) состоит из трех компонентов: полупроводниковых материалов n-типа и p-типа, а также фторсодержащего модификатора.

Защищаемую конструкцию фотовольтаического устройства можно схематически представить как:

	6
	5
5	4
	3
10	2
	1
	0

15 где слой 1 обозначает:

- дырочно-собирающий электрод на основе электропроводящего материала, представляющего собой электропроводящие металл, сплав, полимер или оксиды металлов. К электропроводящим металлам относятся золото, серебро, алюминий, медь, олово, платина, хром, цинк, титан, никель, палладий, редкоземельные металлы, щелочно-земельные металлы и др. Сплавы вышеперечисленных металлов также являются электропроводящими. Типичными электропроводящими полимерными материалами являются политиофены (например, PEDOT - полиэтилендиокситиофен), полианилины и полипирролы. В качестве электропроводящих оксидов металлов выступают оксиды индия-олова (ITO), допированный фтором оксид олова (FTO), оксид цинка. Возможно использование комбинации из нескольких различных электропроводящих материалов;

25 где слой 2 обозначает:

- слой дырочного проводника, представляющего собой материал, обладающий хорошими дырочно-транспортными и электрон-блокирующими свойствами для обеспечения эффективного и селективного транспорта положительных зарядов (дырок) к дырочно-собирающему электроду. К таким материалам относятся политиофены (например, PEDOT - полиэтилендиокситиофен), полианилины, поликарбазолы, поливинилкарбазолы, полифенилены, полифениленвинилены, полисиланы, политиенилвинилены и их сополимеры в недопированной или допированной формах. Примером дырочного проводника на основе допированного полимера является PEDOT:PSS, где PSS обозначает допант, представляющий собой полистиролсульфоновую кислоту;

35 где слой 3 обозначает:

- фотоактивный слой, состоящий из смеси полупроводникового материала n-типа (электрон-акцепторного материала), полупроводникового материала p-типа (электрон-донорного материала) и органического фторсодержащего соединения (добавки-модификатора).

а) В качестве электрон-акцепторного компонента могут быть использованы производные фуллеренов (C_{60} , C_{70} , C_{70} и их смеси), модифицированные углеродные нанотрубки, неорганические наночастицы, оксадиазолы, полимеры, содержащие в своей структуре электрон-акцепторные звенья и комбинации вышеперечисленных материалов.

б) Электрон-донорными компонентами являются такие полимерные материалы, как политиофены, полианилины, поликарбазолы, поливинилкарбазолы, полифенилены,

полифенилвинилены, полисиланы, политиениленвинилены, полиизотионафталины, полициклопентадитиофены, полисилоциклопентадитиофены, полициклопентадитиазолы, политиазолотиазолы, политиазолы, полибензотиадиазолы, политиадиазолохиноксалины, полибензоизотиазолы, полибензотиазолы, политиенотиофены, полидितिенотиофены, полифлуорены, политетрагидроизоиндолы и их сополимеры. Также к электрон-донорным компонентам относятся низкомолекулярные донорные материалы, например, фталоцианины цинка и меди, олигомеры тиофена, органические красители и другие органические соединения, характеризующиеся способностью образовывать стабильные положительно заряженные частицы при химическом, фото- и электрохимическом окислении. Также в качестве электрон-донорных материалов могут быть использованы неорганические наночастицы, такие как PbS, PbSe, PdTe и коллоидные нанокристаллы, способные отдавать электрон соответствующему акцепторному материалу при облучении светом.

с) В качестве третьего компонента в смеси материалов n-типа и p-типа могут быть использованы различные органические низкомолекулярные и высокомолекулярные соединения, содержащие в своей структуре два и более атомов фтора. Возможно использование комбинаций из нескольких органических фторсодержащих соединений;

где слой 4 обозначает:

- электрон-транспортный (дырочно-блокирующий) слой, представленный такими материалами, как LiF, оксиды металлов (например, оксид цинка, оксид титана), сульфиды металлов (CdS, ZnS, Sb₂S₃ и др.), трисоксихинолятом алюминия, хинолятами щелочных и щелочноземельных металлов и др.;

где слой 5 обозначает:

- электрон-собирающий электрод, образуемый, главным образом, из одного или более электропроводящих материалов, описанных выше для слоя 1;

где слои 0 и 6 обозначают:

- Слои 0 и 6 являются технологическими, т.к. они не влияют непосредственно на работу устройства, а лишь обеспечивают ему необходимые механические свойства и стабильность. Слой 0 и/или слой 6, например, может быть подложкой, на которой располагается дырочно-собирающий или электрон-собирающий электрод. Подложка, как правило, должна быть прозрачна. Она может быть гибкой (на основе полимерных материалов, например, полиэтилентерефталата, полиимидов, полиэтиленафталатов и др.), полужесткой или жесткой (например, стекло). Также подложки могут одновременно располагаться по обе стороны устройства, контактируя с соответствующими электродами и образуя сэндвичевую структуру.

Помимо подложки фотовольтаическое устройство должно содержать защитные (барьерные) слои, препятствующие воздействию влаги и кислорода воздуха на остальные слои.

Наиболее близкими прототипами защищаемых трехкомпонентных органических фотовольтаических устройств с объемным гетеропереходом являются полимер-фуллереновые органические солнечные батареи с буферным слоем перфтордекалина, гексафторбензола, перфтортолуола или 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанола [10 - S. Yamamoto, D. Kitazawa, J. Tsukamoto, Photovoltaic device, active layer material, and manufacturing method for photovoltaic device, заявка на международный патент WO 2009113450 A1 от 17.09.2009]. Отличительной особенностью этих устройств является локализация фторсодержащих соединений в виде отдельного слоя на границе между фотоактивным слоем и анодом (электродом, собирающим положительные носители зарядов - дырки).

Принципиальное отличие защищаемых трехкомпонентных органических фотовольтаических устройств заключается в том, что в таких системах фторсодержащее соединение распределяется во всем объеме фотоактивного слоя или, в отдельных случаях, аккумулируется на границе раздела с катодом (электрон-собирающим электродом). Введение фторсодержащего модификатора в активный слой фотовольтаических устройств повышает фактор заполнения FF и эффективность преобразования солнечного света (кпд). Лучший из модификаторов позволил увеличить эффективность фотовольтаических устройств на 32% относительно характеристик реперных устройств.

Наличие фторсодержащего модификатора в фотоактивном слое устройств на основе трехкомпонентных систем подтверждает масс-спектрометрический анализ пленок фотоактивной смеси. В качестве примера были изучены трехкомпонентные системы РЗНТ/[60]PCBM/фторсодержащее соединение (Фиг.2 и Фиг.3). Для этого растворы реперной системы РЗНТ/[60]PCBM и трехкомпонентной системы РЗНТ/[60]PCBM/фторсодержащее соединение, например F-8, в хлорбензоле, были высушены в открытых чашках Петри. Готовые пленки композита РЗНТ/[60]PCBM без и с фторсодержащей добавкой F-8 прогревали в течение 3 минут при температуре 155°C в атмосфере инертного газа (аргоновый бокс) и выдерживали в вакуумной камере (10^{-6} мБар) в течение 1 часа для того, чтобы максимально приблизить условия изготовления образцов для масс-спектрометрического анализа к условиям изготовления пленок фотоактивного слоя устройств. В масс-спектре композита РЗНТ/[60]PCBM с добавлением фторсодержащего модификатора F-8 (Фиг.4с и 4d) были обнаружены новые пики при 70, 80, 81 и 142 m/z, характерные для молекулярных ионов CF_3H , CF_2CH_2O , CF_2CH_2OH и CCF_2CF_2COH , соответственно, отсутствующие в масс-спектре реперной системы (Фиг.4а и 4b). Таким образом, было показано, что фторсодержащее соединение присутствует в фотоактивном слое трехкомпонентной системы.

В данном изобретении защищается также способ изготовления фотовольтаических устройств с фторсодержащими модификаторами, общая схема которых представлена на Фиг.1. В качестве подложки используются прозрачные гибкие, полужесткие или жесткие пластины, на которые наносится слой дырочно-собирающего электрода. Далее на электроды наносится слой дырочно-транспортного (электрон-блокирующего материала). Готовый раствор для приготовления фотоактивного слоя, представляющий собой смесь полупроводникового материала n-типа (электрон-акцепторного материала), полупроводникового материала p-типа (электрон-донорного материала) и органического фторсодержащего соединения, предварительно фильтруется и наносится на дырочно-транспортный слой. Материал, обладающий электрон-транспортными (дырочно-блокирующими) свойствами используется в качестве 4 слоя фотовольтаических устройств (Фиг.1). На слой электрон-транспортного материала наносится электрон-собирающий электрод, образуемый, главным образом, из одного или более электропроводящих материалов. Для защиты фотовольтаического устройства от воздействия влаги и кислорода воздуха используется барьерный слой.

Данное изобретение иллюстрируется, но никак не ограничивается следующими примерами.

Пример 1.

На основе трехкомпонентной системы РЗНТ/[60]PCBM/фторсодержащее соединение F-1 (Фиг.2 и Фиг.3), а также реперной двухкомпонентной системы РЗНТ/[60]PCBM были изготовлены органические солнечные батареи с объемным гетеропереходом,

имеющие конструкцию, представленную на Фиг.1. В качестве подложек использовали специальные стеклянные пластины размером 2.5×2.5 см, одна сторона которых покрыта электропроводящим слоем оксида индия-олова (ITO). Нанесение слоя PEDOT-PSS (Baytron PH) осуществляли с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки 3000 об/мин. После нанесения пленки PEDOT-PSS прогревались при 150°C в течение 15 минут.

Раствор композита P3HT/[60]PCBM в хлорбензоле с соотношением 1.8:1 фильтровали через мембранный фильтр (PTFE, 0.2-0.45 мкм). Для приготовления трехкомпонентной системы к профильтрованному раствору добавили фторсодержащий модификатор F-1 в количестве 2,5 мг на 1 мл раствора композита P3HT/[60]PCBM. Полученные растворы без и с модификатором наносили на пленки PEDOT-PSS с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки 900 об/мин. После нанесения пленки композита P3HT/[60]PCBM без и с фторсодержащей добавкой F-1 прогревали в течение 3 минут при температуре 155°C в атмосфере инертного газа (аргоновый бокс). Напыление катода Ca (~20 нм)-Ag (100 нм) проводили в вакуумной камере (10^{-6} мБар), встроенной внутри аргонового бокса. Измерение вольтамперных характеристик батарей проводили в стандартизованных условиях. В качестве источника света использовался солнечный симулятор KHS Steuernagel Lichttechnik со спектром AM1.5 (100 мВт/см²). Для записи вольтамперных кривых (Фиг.5) использовали источник-измеритель Kethley 2400.

Использование фторсодержащей добавки F-1 привело к значительному увеличению фактора заполнения FF устройств от 53% до 65%. Эффективность преобразования солнечного света возросла на 32% и составила 4,5%, что близко к теоретическому максимуму для солнечных батарей на основе системы P3HT/[60]PCBM (Табл.1).

Пример 2.

На основе трехкомпонентной системы P3HT/[60]PCBM/фторсодержащее соединение F-2 (Фиг.2 и Фиг.3), а также реперной двухкомпонентной системы P3HT/[60]PCBM были изготовлены органические солнечные батареи с объемным гетеропереходом, имеющие конструкцию, представленную на Фиг.1. В качестве подложек использовали специальные стеклянные пластины размером 2.5×2.5 см, одна сторона которых покрыта электропроводящим слоем оксида индия-олова (ITO). Нанесение слоя PEDOT-PSS (Baytron PH) осуществляли с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки 3000 об/мин. После нанесения пленки PEDOT-PSS прогревались при 150°C в течение 15 минут.

Раствор композита P3HT/[60]PCBM в хлорбензоле с соотношением 1.8:1 фильтровали через мембранный фильтр (PTFE, 0.2-0.45 мкм). Для приготовления трехкомпонентной системы к профильтрованному раствору добавили фторсодержащий модификатор F-2 в количестве 2,5 мг на 1 мл раствора композита P3HT/[60]PCBM. Полученные растворы без и с модификатором наносили на пленки PEDOT-PSS с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки 900 об/мин. После нанесения пленки композита P3HT/[60]PCBM без и с фторсодержащей добавкой F-2 прогревали в течение 3 минут при температуре 155°C в атмосфере инертного газа (аргоновый бокс). Напыление катода Ca (~20 нм)-Ag (100 нм) проводили в вакуумной камере (10^{-6} мБар), встроенной внутри аргонового бокса. Измерение вольтамперных характеристик батарей проводили в стандартизованных условиях. В качестве источника света использовался солнечный симулятор KHS Steuernagel Lichttechnik со спектром AM1.5 (100 мВт/см²). Для записи вольтамперных кривых (Фиг.6) использовали источник-измеритель Kethley 2400.

Устройство с фторсодержащим модификатором F-2 показало лучшие характеристики

по сравнению с реперным устройством (Табл.2).

Пример 3.

На основе трехкомпонентной системы РЗНТ/[60]PCBM/фторсодержащее соединение F-3 (Фиг.2 и Фиг.3), а также реперной двухкомпонентной системы РЗНТ/[60]PCBM
5 были изготовлены органические солнечные батареи с объемным гетеропереходом, имеющие конструкцию, представленную на Фиг.1. В качестве подложек использовали специальные стеклянные пластины размером 2.5×2.5 см, одна сторона которых покрыта электропроводящим слоем оксида индия-олова (ITO). Нанесение слоя PEDOT-PSS (Baytron PH) осуществляли с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки
10 3000 об/мин. После нанесения пленки PEDOT-PSS прогревались при 150°C в течение 15 минут.

Раствор композита РЗНТ/[60]PCBM в хлорбензоле с соотношением 1.8:1 фильтровали через мембранный фильтр (PTFE, 0.2-0.45 мкм). Для приготовления трехкомпонентной системы к профильтрованному раствору композита РЗНТ/[60]PCBM добавили
15 фторсодержащий модификатор F-3 в количестве 5 объемных процентов. Полученные растворы без и с модификатором наносили на пленки PEDOT-PSS с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки 900 об/мин. После нанесения пленки композита РЗНТ/[60]PCBM без и с фторсодержащей добавкой F-3 прогревали в течение 3 минут при температуре 155°C в атмосфере инертного газа (аргоновый бокс).

20 Напыление катода Са (~20 нм)-Ag (100 нм) проводили в вакуумной камере (10^{-6} мБар), встроенной внутри аргонового бокса. Измерение вольтамперных характеристик батарей проводили в стандартизованных условиях. В качестве источника света использовался солнечный симулятор KHS Steuernagel Lichttechnik со спектром AM1.5 (100 мВт/см^2).
25 Для записи вольтамперных кривых (Фиг.7) использовали источник-измеритель Kethley 2400.

Устройство с фторсодержащим модификатором F-3 показало лучшие характеристики по сравнению с реперным устройством (Табл.3).

Пример 4.

30 На основе трехкомпонентной системы РЗНТ/[60]PCBM/фторсодержащее соединение F-4 (Фиг.2 и Фиг.3), а также реперной двухкомпонентной системы РЗНТ/[60]PCBM были изготовлены органические солнечные батареи с объемным гетеропереходом, имеющие конструкцию, представленную на Фиг.1. В качестве подложек использовали специальные стеклянные пластины размером 2.5×2.5 см, одна сторона которых покрыта
35 электропроводящим слоем оксида индия-олова (ITO). Нанесение слоя PEDOT-PSS (Baytron PH) осуществляли с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки 3000 об/мин. После нанесения пленки PEDOT-PSS прогревались при 150°C в течение 15 минут.

Раствор композита РЗНТ/[60]PCBM в хлорбензоле с соотношением 1.8:1 фильтровали
40 через мембранный фильтр (PTFE, 0.2-0.45 мкм). Для приготовления трехкомпонентной системы к профильтрованному раствору добавили фторсодержащий модификатор F-2 в количестве 2,5 мг на 1 мл раствора композита РЗНТ/[60]PCBM. Полученные растворы без и с модификатором наносили на пленки PEDOT-PSS с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки 900 об/мин. После нанесения пленки композита РЗНТ/
45 [60]PCBM без и с фторсодержащей добавкой F-4 прогревали в течение 3 минут при температуре 155°C в атмосфере инертного газа (аргоновый бокс). Напыление катода Са (~20 нм)-Ag (100 нм) проводили в вакуумной камере (10^{-6} мБар), встроенной внутри аргонового бокса. Измерение вольтамперных характеристик батарей проводили в

стандартизованных условиях. В качестве источника света использовался солнечный симулятор KHS Steuernagel Lichttechnik со спектром AM1.5 (100 мВт/см²). Для записи вольтамперных кривых (Фиг.8) использовали источник-измеритель Kethley 2400.

Устройство с фторсодержащим модификатором F-4 показало лучшие характеристики по сравнению с реперным устройством (Табл.4).

Пример 5.

На основе трехкомпонентной системы P3HT/[60]PCBM/фторсодержащее соединение F-5 (Фиг.2 и Фиг.3), а также реперной двухкомпонентной системы P3HT/[60]PCBM были изготовлены органические солнечные батареи с объемным гетеропереходом, имеющие конструкцию, представленную на Фиг.1. В качестве подложек использовали специальные стеклянные пластины размером 2.5×2.5 см, одна сторона которых покрыта электропроводящим слоем оксида индия-олова (ITO). Нанесение слоя PEDOT-PSS (Baytron PH) осуществляли с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки 3000 об/мин. После нанесения пленки PEDOT-PSS прогревали при 150°C в течение 15 минут.

Раствор композита P3HT/[60]PCBM в хлорбензоле с соотношением 1.8:1 фильтровали через мембранный фильтр (PTFE, 0.2-0.45 мкм). Для приготовления трехкомпонентной системы к профильтрованному раствору добавили фторсодержащий модификатор F-5 в количестве 2,5 мг на 1 мл раствора композита P3HT/[60]PCBM. Полученные растворы без и с модификатором наносили на пленки PEDOT-PSS с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки 900 об/мин. После нанесения пленки композита P3HT/[60]PCBM без и с фторсодержащей добавкой F-5 прогревали в течение 3 минут при температуре 155°C в атмосфере инертного газа (аргоновый бокс). Напыление катода Ca (~20 нм)-Ag (100 нм) проводили в вакуумной камере (10⁻⁶ мБар), встроенной внутри аргонового бокса. Измерение вольтамперных характеристик батарей проводили в стандартизованных условиях. В качестве источника света использовался солнечный симулятор KHS Steuernagel Lichttechnik со спектром AM1.5 (100 мВт/см²). Для записи вольтамперных кривых (Фиг.9) использовали источник-измеритель Kethley 2400.

Устройство с фторсодержащим модификатором F-5 показало лучшие характеристики по сравнению с реперным устройством (Табл.5).

Пример 6.

На основе трехкомпонентной системы P3HT/[60]PCBM/фторсодержащее соединение F-6 (Фиг.2 и Фиг.3), а также реперной двухкомпонентной системы P3HT/[60]PCBM были изготовлены органические солнечные батареи с объемным гетеропереходом, имеющие конструкцию, представленную на Фиг.1. В качестве подложек использовали специальные стеклянные пластины размером 2.5×2.5 см, одна сторона которых покрыта электропроводящим слоем оксида индия-олова (ITO). Нанесение слоя PEDOT-PSS (Baytron PH) осуществляли с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки 3000 об/мин. После нанесения пленки PEDOT-PSS прогревали при 150°C в течение 15 минут.

Раствор композита P3HT/[60]PCBM в хлорбензоле с соотношением 1.8:1 фильтровали через мембранный фильтр (PTFE, 0.2-0.45 мкм). Для приготовления трехкомпонентной системы к профильтрованному раствору добавили фторсодержащий модификатор F-6 в количестве 2,5 мг на 1 мл раствора композита P3HT/[60]PCBM. Полученные растворы без и с модификатором наносили на пленки PEDOT-PSS с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки 900 об/мин. После нанесения пленки композита P3HT/[60]PCBM без и с фторсодержащей добавкой F-6 прогревали в течение 3 минут при

температуре 155°C в атмосфере инертного газа (аргоновый бокс). Напыление катода Са (~20 нм)-Ag (100 нм) проводили в вакуумной камере (10^{-6} мБар), встроенной внутри аргонового бокса. Измерение вольтамперных характеристик батарей проводили в стандартизованных условиях. В качестве источника света использовался солнечный симулятор KHS Steuernagel Lichttechnik со спектром AM1.5 (100 мВт/см²). Для записи вольтамперных кривых (Фиг.10) использовали источник-измеритель Kethley 2400.

Устройство с фторсодержащим модификатором F-6 показало лучшие характеристики по сравнению с реперным устройством (Табл.6).

Пример 7.

Фторсодержащее соединение F-7 было использовано в качестве третьего компонента фотоактивного слоя при создании органических солнечных батарей с объемным гетеропереходом на основе полимер/фуллереновых систем P3HT/[60]PCBM и P3HT/IC6A (Фиг.2 и Фиг.3). В качестве подложек использовали специальные стеклянные пластины размером 2.5×2.5 см, одна сторона которых покрыта электропроводящим слоем оксида индия-олова (ITO). Нанесение слоя PEDOT-PSS (Baytron PR) осуществляли с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки 3000 об/мин. После нанесения пленки PEDOT-PSS прогревали при 150°C в течение 15 минут.

Раствор композита P3HT/[60]PCBM в хлорбензоле с соотношением 1.8:1 фильтровали через мембранный фильтр (PTFE, 0.2-0.45 мкм). Для приготовления трехкомпонентной системы к профильтрованному раствору добавили фторсодержащий модификатор F-7 в количестве 2,5 мг на 1 мл раствора композита P3HT/[60]PCBM. Полученные растворы без и с модификатором наносили на пленки PEDOT-PSS с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки 900 об/мин. После нанесения пленки композита P3HT/[60]PCBM без и с фторсодержащей добавкой F-6 прогревали в течение 3 минут при температуре 155°C в атмосфере инертного газа (аргоновый бокс).

Раствор композита P3HT/IC6A в 1,2-дихлорбензоле с соотношением 1:1 фильтровали через мембранный фильтр (PTFE, 0.2-0.45 мкм). Для приготовления трехкомпонентной системы к профильтрованному раствору добавили фторсодержащий модификатор F-7 в количестве 2,5 мг на 1 мл раствора композита P3HT/IC6A. Полученные растворы без и с модификатором наносили на пленки PEDOT-PSS с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки 1200 об/мин. Готовые пленки обрабатывали парами растворителя в чашках Петри в течение 6-8 часов. Далее пленки композита P3HT/IC6A без и с фторсодержащей добавкой F-7 прогревали в течение 10 минут при температуре 155°C в атмосфере инертного газа (аргоновый бокс).

Напыление катода Са (~20 нм)-Ag (100 нм) проводили в вакуумной камере (10^{-6} мБар), встроенной внутри аргонового бокса. Измерение вольтамперных характеристик батарей проводили в стандартизованных условиях. В качестве источника света использовался солнечный симулятор KHS Steuernagel Lichttechnik со спектром AM1.5 (100 мВт/см²). Для записи вольтамперных кривых (Фиг.11а и 11b) использовали источник-измеритель Kethley 2400.

Устройства с фторсодержащими модификаторами показали лучшие характеристики по сравнению с реперными устройствами без добавок (Табл.7).

Пример 8.

Фторсодержащее соединение F-8 было использовано в качестве третьего компонента фотоактивного слоя при создании органических солнечных батарей с объемным гетеропереходом на основе полимер/фуллереновых систем P3HT/[60]PCBM и P3HT/IC6A (Фиг.2 и Фиг.3). В качестве подложек использовали специальные стеклянные

пластины размером 2.5×2.5 см, одна сторона которых покрыта электропроводящим слоем оксида индия-олова (ITO). Нанесение слоя PEDOT-PSS (Baytron PH) осуществляли с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки 3000 об/мин. После нанесения пленки PEDOT-PSS прогревались при 150°C в течение 15 минут.

5 Раствор композита P3HT/[60]PCBM в хлорбензоле с соотношением 1.8:1 фильтровали через мембранный фильтр (PTFE, 0.2-0.45 мкм). Для приготовления трехкомпонентной системы к профильтрованному раствору добавили фторсодержащий модификатор F-8 в количестве 2,5 мг на 1 мл раствора композита P3HT/[60]PCBM. Полученные растворы без и с модификатором наносили на пленки PEDOT-PSS с помощью спинкоутера при
10 скоростях вращения подложки 900 об/мин. После нанесения пленки композита P3HT/[60]PCBM без и с фторсодержащей добавкой F-8 прогревали в течение 3 минут при температуре 155°C в атмосфере инертного газа (аргоновый бокс).

Раствор композита P3HT/IC6A в 1,2-дихлорбензоле с соотношением 1:1 фильтровали через мембранный фильтр (PTFE, 0.2-0.45 мкм). Для приготовления трехкомпонентной
15 системы к профильтрованному раствору добавили фторсодержащий модификатор F-8 в количестве 2,5 мг на 1 мл раствора композита P3HT/IC6A. Полученные растворы без и с модификатором наносили на пленки PEDOT-PSS с помощью спинкоутера при скоростях вращения подложки 1200 об/мин. Готовые пленки обрабатывали парами растворителя в чашках Петри в течение 6-8 часов. Далее пленки композита P3HT/IC6A
20 без и с фторсодержащей добавкой F-8 прогревали в течение 10 минут при температуре 155°C в атмосфере инертного газа (аргоновый бокс).

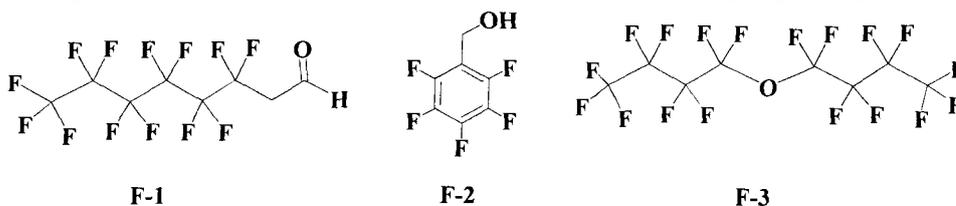
Напыление катода Ca (~20 нм)-Ag (100 нм) проводили в вакуумной камере (10^{-6} мБар), встроенной внутри аргонового бокса. Измерение вольтамперных характеристик батарей проводили в стандартизованных условиях. В качестве источника света
25 использовался солнечный симулятор KHS Steuernagel Lichttechnik со спектром AM1.5 (100 мВт/см^2). Для записи вольтамперных кривых (Фиг.12а и 12b) использовали источник-измеритель Kethley 2400.

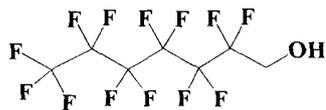
Из полученных вольтамперных зависимостей следует, что факторы заполнения FF устройств с модификатором F-8 значительно выше, чем для устройств без добавок.
30 Основные фотовольтаические характеристики представлены в Табл.8.

Формула изобретения

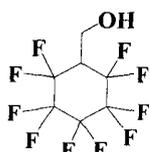
1. Органическое фотовольтаическое устройство с объемным гетеропереходом, содержащее последовательно расположенные:

35 подложку, дырочно-собирающий электрод, дырочно-транспортный слой, фотоактивный слой, состоящий из смеси полупроводникового материала n-типа, полупроводникового материала p-типа и органического фторсодержащего соединения, электрон-транспортный слой, электрон-собирающий электрод, подложку, отличающееся тем, что фотоактивный слой дополнительно содержит фторсодержащий модификатор:
40





F-4

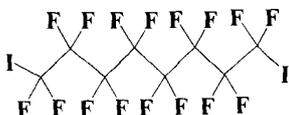


F-5

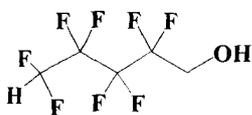


F-6

5



F-7



F-8

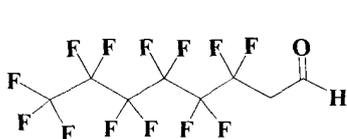
10

в концентрации от 0.000000001% до 40% по весу.

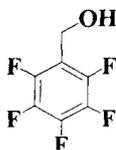
2. Способ изготовления фотовольтаического устройства по п.1, отличающийся тем, что фторсодержащий модификатор вводят в раствор полупроводниковых компонентов, из которого отливают затем фотоактивные пленки.

15

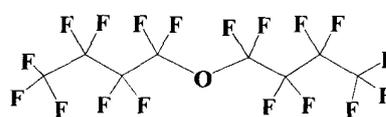
3. Применение фторсодержащих модификаторов



F-1

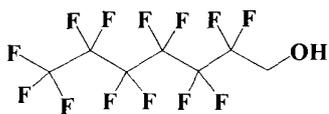


F-2

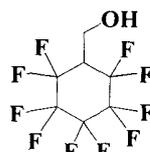


F-3

20



F-4

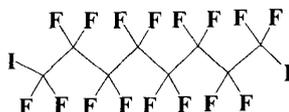


F-5

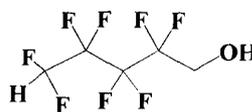


F-6

25



F-7



F-8

30

для улучшения характеристик органических солнечных батарей с объемным гетеропереходом.

35

40

45

Табл. 1. Фотовольтаические характеристики устройств на основе двухкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM и трехкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM/F-1.

Фотоактивный композит	I_{SC} mA/cm^2	V_{OC} mV	FF, %	η, %
P3HT/[60]PCBM	10.4	620	53	3.4
P3HT/[60]PCBM/F-1	10.7	647	65	4.5

Табл. 2. Фотовольтаические характеристики устройств на основе двухкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM и трехкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM/F-2.

Фотоактивный композит	I_{SC} mA/cm^2	V_{OC} mV	FF, %	η, %
P3HT/[60]PCBM	10.4	620	53	3.4
P3HT/[60]PCBM/F-2	10.8	635	60	4.1

Табл. 3. Фотовольтаические характеристики устройств на основе двухкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM и трехкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM/F-3.

Фотоактивный композит	I_{SC} mA/cm^2	V_{OC} mV	FF, %	η, %
P3HT/[60]PCBM	10.4	620	53	3.4
P3HT/[60]PCBM/F-3	10.3	652	60	4.0

Табл. 4. Фотовольтаические характеристики устройств на основе двухкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM без и трехкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM/F-4.

Фотоактивный композит	I_{SC} mA/cm^2	V_{OC} mV	FF, %	η, %
P3HT/[60]PCBM	10.4	620	53	3.4
P3HT/[60]PCBM/F-4	10.3	624	60	3.9

Табл. 5. Фотовольтаические характеристики устройств на основе двухкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM без и трехкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM/F-5.

Фотоактивный композит	I_{SC} mA/cm^2	V_{OC} mV	FF , %	η , %
P3HT/[60]PCBM	10.4	620	53	3.4
P3HT/[60]PCBM/F-5	10.4	616	60	3.9

Табл. 6. Фотовольтаические характеристики устройств на основе двухкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM без и трехкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM/F-6.

Фотоактивный композит	I_{SC} mA/cm^2	V_{OC} mV	FF , %	η , %
P3HT/[60]PCBM	10.4	620	53	3.4
P3HT/[60]PCBM/F-6	10.7	601	60	3.9

Табл. 7. Фотовольтаические характеристики устройств на основе двухкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM без и трехкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM/F-7.

Фотоактивный композит	I_{SC} mA/cm^2	V_{OC} mV	FF , %	η , %
P3HT/[60]PCBM	10.4	620	53	3.4
P3HT/[60]PCBM/F-7	10.8	644	61	4.3
P3HT/ICBA	848	8.7	60	4.5
P3HT/ICBA/F-7	855	9.2	66	5.2

Табл. 8. Фотовольтаические характеристики устройств на основе двухкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM без и трехкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM/F-8.

Фотоактивный композит	I_{SC} mA/cm^2	V_{OC} mV	FF , %	η , %
P3HT/[60]PCBM	10.4	620	53	3.4
P3HT/[60]PCBM/F-8	10.5	652	61	4.2
P3HT/ICBA	848	8.7	60	4.5
P3HT/ICBA/F-8	845	9.0	65	5.0

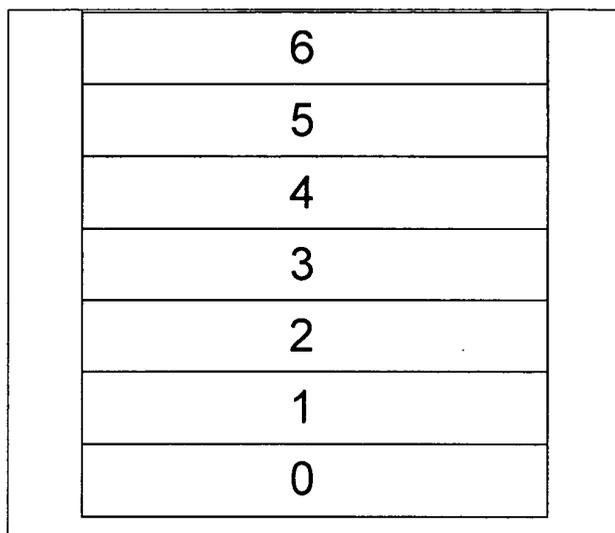
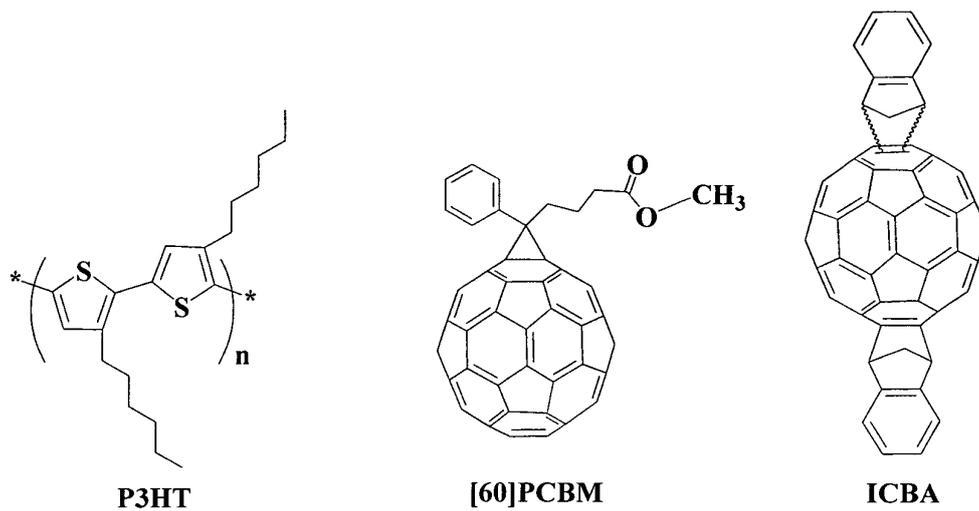


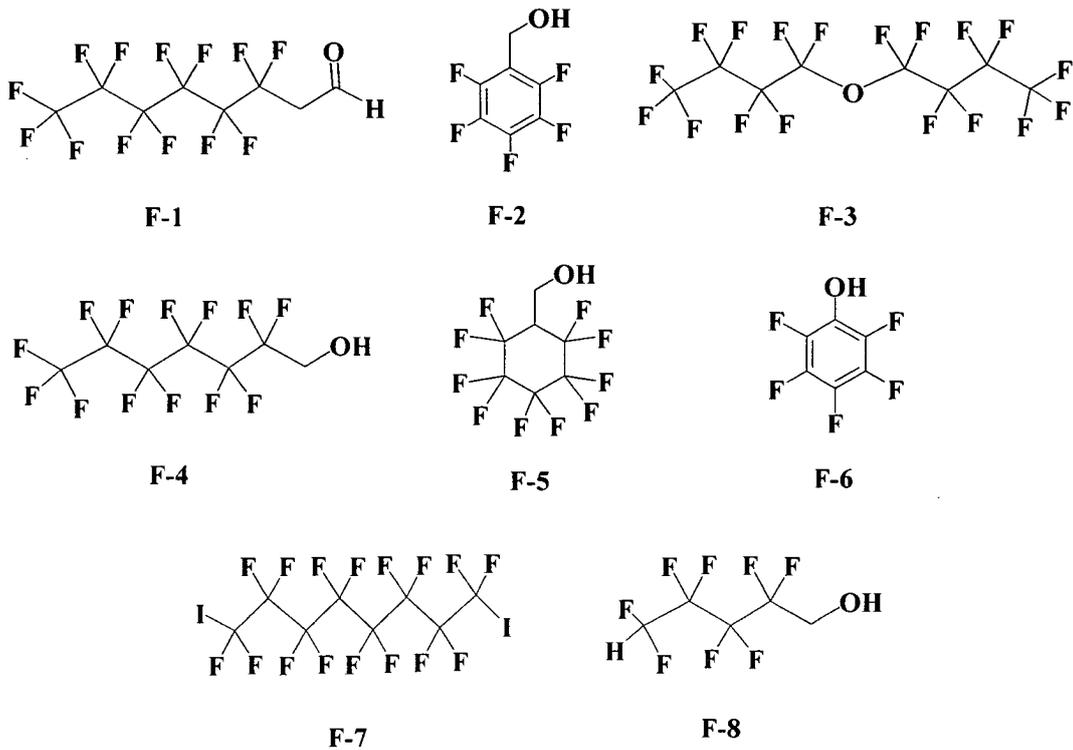
Схема расположения слоев в защищаемой структуре органического фотовольтаического устройства (солнечной батареи).

Фиг. 1



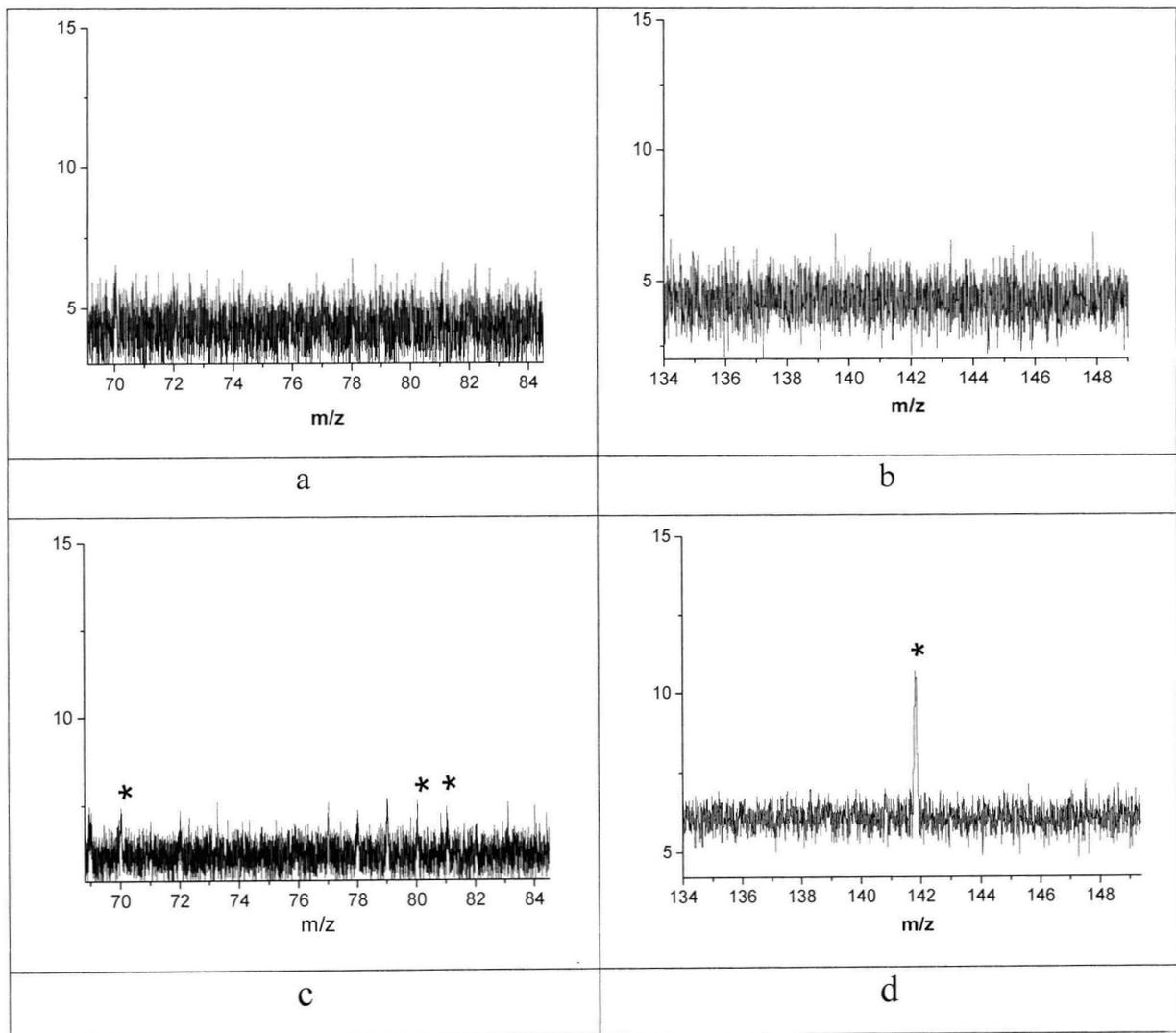
Молекулярные формулы сопряженного полимера P3HT, производных фуллерена [60]PCBM и ICBA.

Фиг. 2



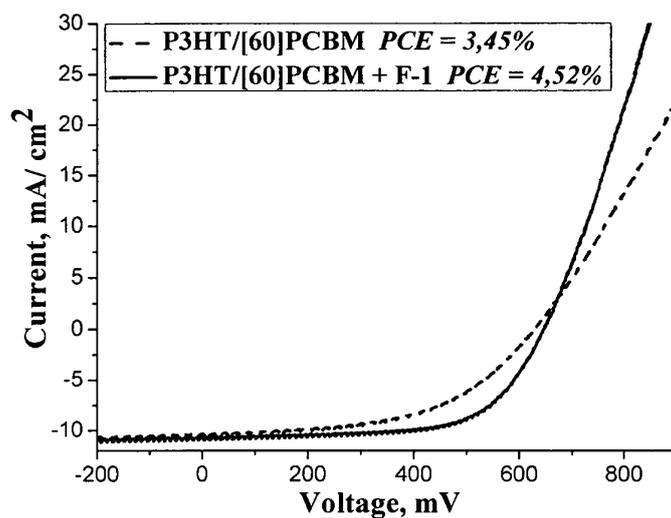
Молекулярные формулы фторсодержащих модификаторов F-1 - F-8.

Фиг. 3



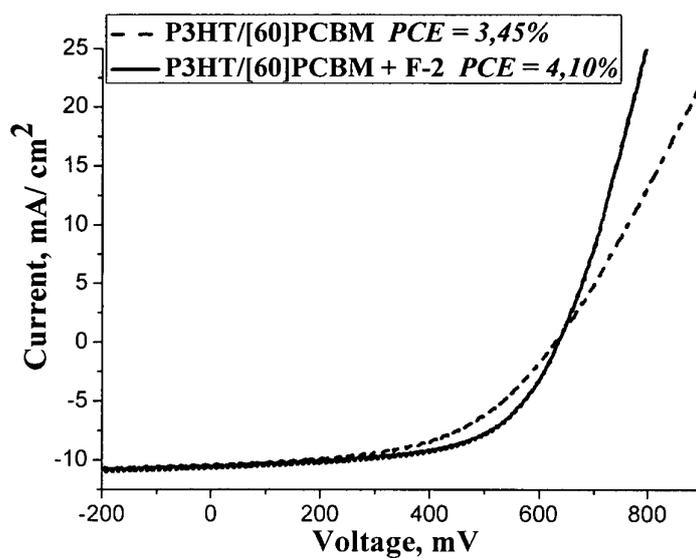
Масс-спектры реперной системы РЗНТ/[60]PCBM (a, b) и трехкомпонентной системы РЗНТ/[60]PCBM/фторсодержащее соединение F-8 (c, d).

Фиг. 4



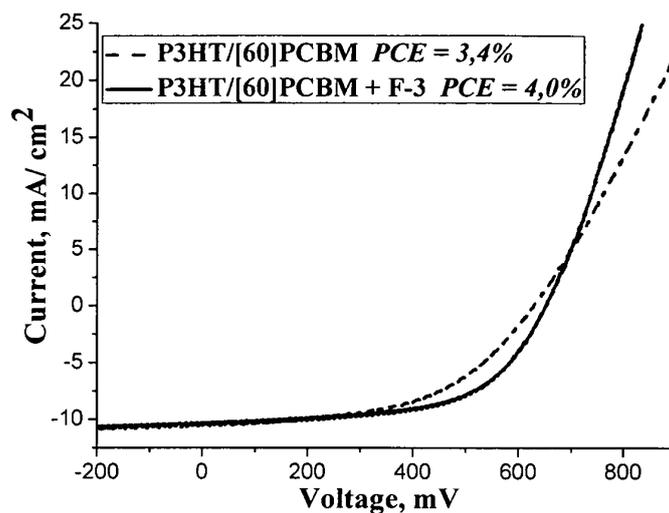
Вольтамперные кривые органических солнечных батарей на основе двухкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM и трехкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM/F-1.

Фиг. 5



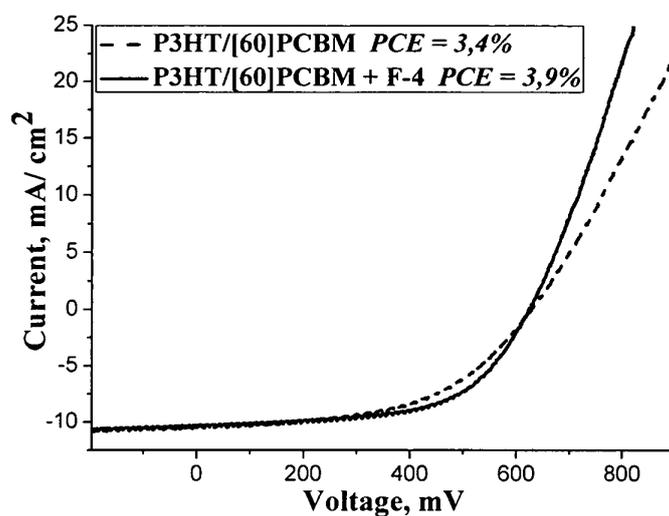
Вольтамперные кривые органических солнечных батарей на основе двухкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM и трехкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM/F-2.

Фиг. 6



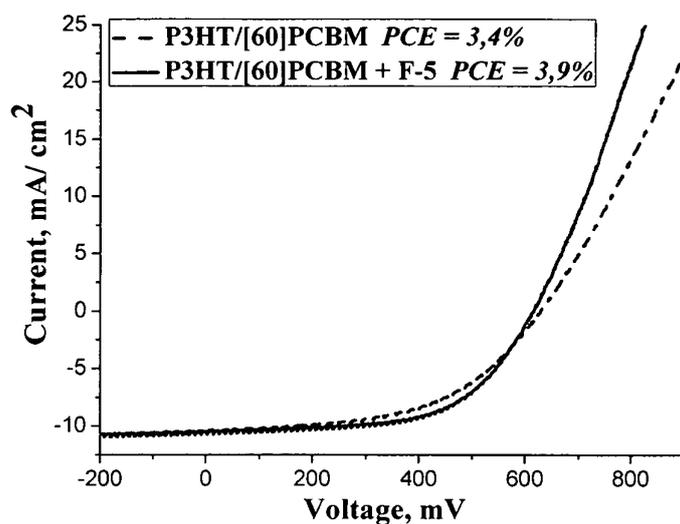
Вольтамперные кривые органических солнечных батарей на основе двухкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM и трехкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM/F-3.

Фиг. 7



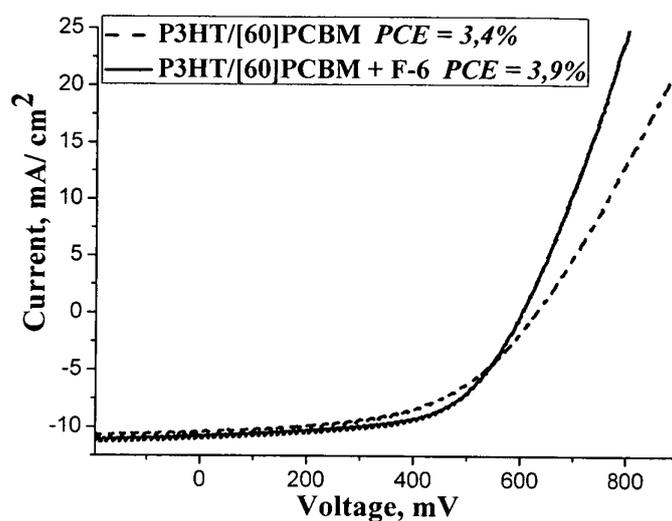
Вольтамперные кривые органических солнечных батарей на основе двухкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM и трехкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM/F-4.

Фиг. 8



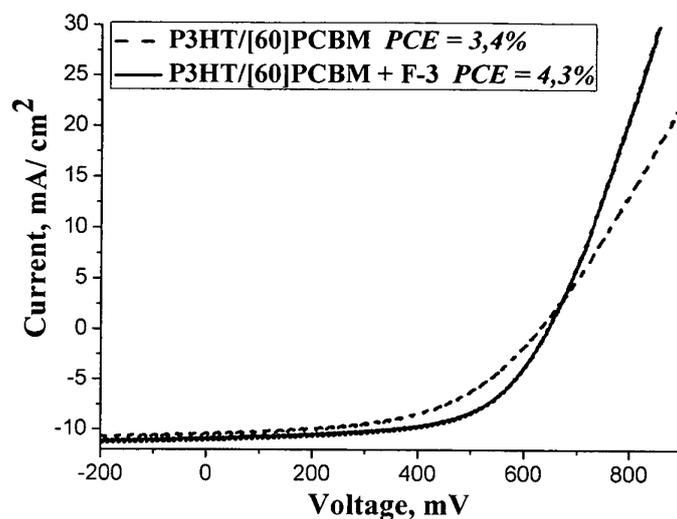
Вольтамперные кривые органических солнечных батарей на основе двухкомпонентного композита PZNT/[60]PCBM и трехкомпонентного композита PZNT/[60]PCBM/F-5.

Фиг. 9



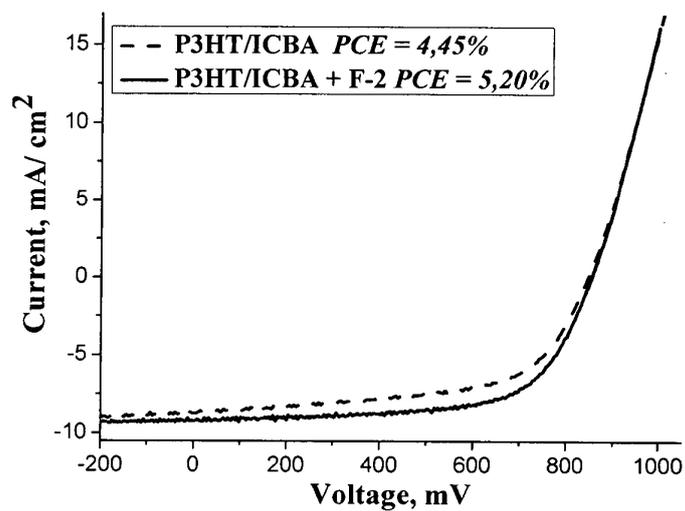
Вольтамперные кривые органических солнечных батарей на основе двухкомпонентного композита PZNT/[60]PCBM и трехкомпонентного композита PZNT/[60]PCBM/F-6.

Фиг. 10



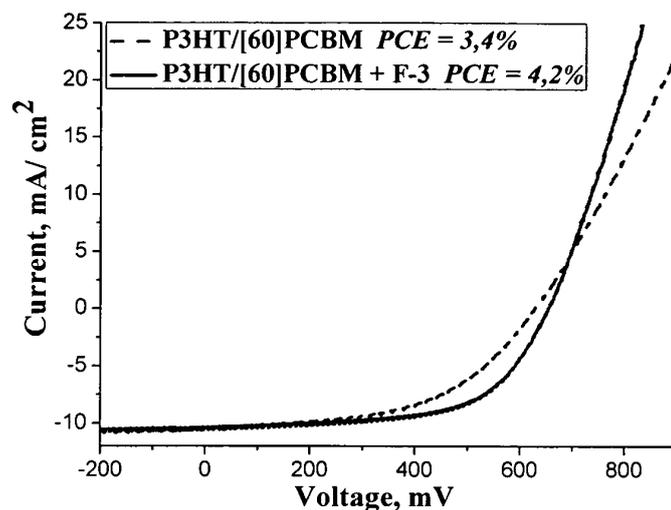
Вольтамперные кривые органических солнечных батарей на основе двухкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM и трехкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM/F-7.

Фиг. 11а.



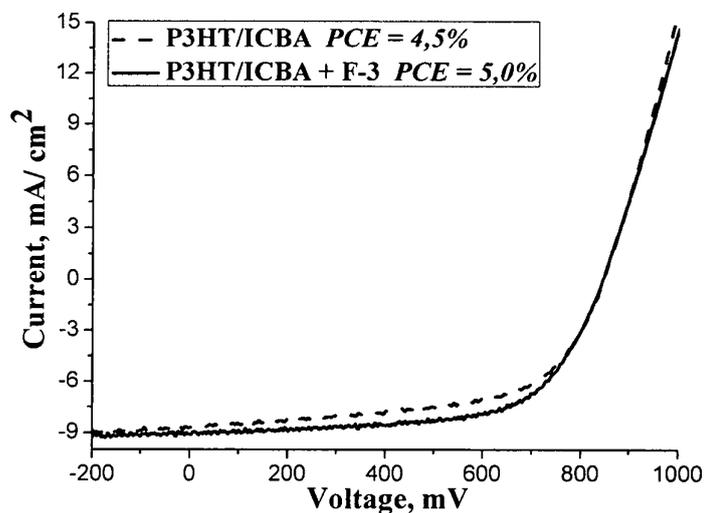
Вольтамперные кривые органических солнечных батарей на основе двухкомпонентного композита P3HT/CSVA и трехкомпонентного композита P3HT/CSVA/F-7.

Фиг.11b



Вольтамперные кривые органических солнечных батарей на основе двухкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM и трехкомпонентного композита P3HT/[60]PCBM/F-8.

Фиг. 12а



Вольтамперные кривые органических солнечных батарей на основе двухкомпонентного композита P3HT/IC6A и трехкомпонентного композита P3HT/IC6A/F-7.

Фиг. 12б