

Transparentne warstwy drukowane PEDOT jako kontakty emiterowe do aplikacji w elastycznych ogniwach fotowoltaicznych

Streszczenie. W artykule przedstawiono możliwość zastosowania polimerów przewodzących typu PEDOT, w cienkowarstwowych, elastycznych ogniwach słonecznych, w charakterze transparentnych kontaktów emiterowych do nieorganicznej, cienkowarstwowej struktury fotowoltaicznej (PV). Transparentne warstwy przewodzące na bazie związku PEDOT:PSS wykonane zostały na podłożach elastycznych z wykorzystaniem metody sitodruku. Analiza wyników pomiarów wykazuje stosunkowo szerokie spektrum aplikacji otrzymanych warstw polimerowych.

Abstract. In this paper authors show the alternative, potential possibility of using PEDOT conductive polymer as transparent emitter contacts for thin-film, flexible photovoltaic (PV) structures. Transparent conductive layers (TCL) based on PEDOT:PSS compound were deposited on flexible substrates by screen printing technique. The analysis of achieved results shows the broad spectrum of application possibilities for PEDOT layers. (Transparent printed PEDOT layers as emitter contacts in flexible photovoltaic cells applications).

Słowa kluczowe: ogniwa słoneczne, elastyczna fotowoltaika, polimery przewodzące, PEDOT, transparentne warstwy przewodzące (TCL).

Keywords: solar cells, flexible photovoltaics, conductive polymers, PEDOT, transparent conductive layers (TCL).

doi:10.12915/pe.2014.09.28

Wprowadzenie

W strukturach elastycznych ogniw fotowoltaicznych (PV), zarówno organicznych jak i nieorganicznych czy hybrydowych, elementami niezwykle istotnymi są warstwy kontaktów, bez których nawet najlepiej zaprojektowana konstrukcja nie będzie działać efektywnie. Elektrody emiterowe dla cienkowarstwowych, elastycznych ogniw PV stanowią szczególnie trudne zagadnienie, ze względu na szereg wymagań pod kątem parametrów optycznych, elektrycznych i wytrzymałościowych. Transparentna warstwa przewodząca TCL (ang. Transparent Conductive Layer), stanowiąca kontakt wierzchni do struktury fotowoltaicznej, oprócz odpowiednio niskiej rezystywności oraz rozkładu spektrum transmitancji optycznej na możliwie wysokim poziomie, w przypadku ogniw elastycznych powinna charakteryzować się dodatkowo niezmiennością tych parametrów pod wpływem dynamicznego zginania struktury a także wysoką odpornością mechaniczną. Obecnie w cienkowarstwowych ogniwach słonecznych wykorzystywane są w tym charakterze głównie transparentne tlenki metali TCO (ang. Transparent Conductive Oxides) różnych typów [1]. W większości przypadków materiały te są jednak zawodne w aplikacjach elastycznych ze względu na kruchość struktur cienkich warstw oraz brak odporności na naprężenia mechaniczne, a także niestabilność parametrów elektrycznych podczas tych naprężeń. Wcześniejsze badania autorów, przeprowadzone dla warstw ITO (ang. Indium Tin Oxide) na podłożach elastycznych [2] wykazały wzrost rezystywności materiału na poziomie kilku tysięcy procent, po kilkudziesięciu cyklach zginania na walcach o średnicach 50 i 25 mm (po 200 cyklach zginania warstwy na walcu Ø25 mm, wzrost $R/\square$ wyniósł 7,5 tys. %).

Alternatywą wobec stosowania, nieefektywnych w aplikacjach elastycznych, warstw TCO, może być wykorzystanie polimerów przewodzących CP (ang. Conductive Polymers lub Conjugated Polymers). Polimery przewodzące łączą w sobie zalety przewodności metali i właściwości polimerów [3]. Kluczem w budowie CP jest sprzężony układ wiązań podwójnych węgla, gdzie elektrony π są zdelokalizowane na kilka atomów węgla. Zdelokalizowane elektrony zapewniają niezbędną ścieżkę dla przenoszenia ładunku wzdłuż łańcucha polimeru i są odpowiedzialne za unikalne właściwości elektryczne i optyczne [3-5]. Jednym z polimerów przewodzących,

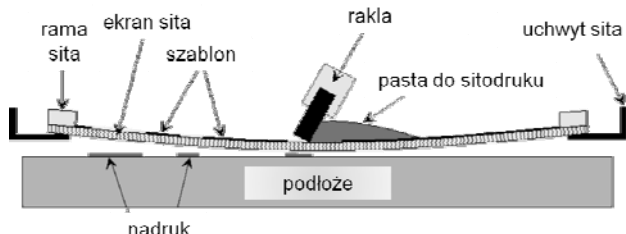
stanowiących szczególnie interesujący materiał dla zastosowań w charakterze TCL, jest związek o nazwie PEDOT, czyli poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyfen) będący jednym z najbardziej trwałych polimerów przewodzących. Jego wyjątkowa stabilność chemiczna powiązana jest z regularną strukturą molekularną [6].

Związek PEDOT jest nierozpuszczalny w wodzie, jednak możliwe jest stworzenie zawiesiny wodnej poprzez połączenie go z polimerem PSS. Biorąc pod uwagę znaczne różnice w sztywności między związkiem PEDOT i PSS oraz bardziej kulistą strukturę PSS, oczekuje się, iż kilka wiązań PSS połączy się z daną cząsteczką PEDOT [7, 8]. Materiał ten jest obecnie stosowany w ogniwach organicznych, jednak jego wykorzystanie w strukturach fotowoltaicznych elastycznych ogniw cienkowarstwowych wydaje się nowym rozwiązaniem.

Zastosowana technologia osadzania oraz metody charakteryzacji warstw PEDOT:PSS

W celu wytworzenia warstw na bazie związków PEDOT, mogących mieć praktyczne zastosowanie w rzeczywistych przyrządach elektronicznych, stosowano dotychczas co najmniej cztery różne metody. Pierwszą z nich jest zastosowanie polimeryzacji chemicznej poprzez wykorzystanie utleniaczy, takich jak chlorek żelaza, w celu polimeryzacji monomeru, oraz przeciwjonów PSS do utrzymania cząsteczek PEDOT w zawieszynie. Wówczas zawiesina PEDOT/PSS może być w prosty sposób wylana na dane podłoże. Drugą metodą jest wykorzystanie osadzania elektrochemicznego, które może być wykonane na chropowatych powierzchniach metalowych. Metoda zapewnia lepsze właściwości elektryczne otrzymanych warstw, niż ma to miejsce w przypadku techniki polimeryzacji chemicznej. Ostatnie dwie metody obejmują polimeryzację oksydacyjną na powierzchni ciał stałych. Należą do nich polimeryzacja w fazie gazowej VPP (ang. Vapor-Phase Polymerization) oraz oksydacyjne chemiczne osadzanie z fazy gazowej CVD (ang. Chemical Vapor Deposition), wymagające aparatury próżniowej. Do tej pory najbardziej uporządkowane oraz krystaliczne cienkie warstwy PEDOT obserwowano przy użyciu technik VPP i CVD. Polimeryzacje chemiczne roztworów lub zawiesin oraz polimeryzacje elektrochemiczne na powierzchni metali zwykle prowadziły do powstania warstwy o mniejszej krystaliczności [9].

Alternatywnie, do otrzymywania warstw PEDOT na elastycznych podłożach, zaproponowano wykorzystanie stosunkowo prostej oraz znanej technologii sitodruku. Warstwy nakładane metodą sitodruku są z założenia grubsze niż te wykonane w technikach próżniowych, jednak mimo wszystko można tą metodą uzyskać warstwy poniżej 1 μm na dużych powierzchniach monolitycznych modułów fotowoltaicznych. Mechanizm osadzania warstw w technologii sitodruku jest stosunkowo prosty i przedstawiony został schematycznie na rysunku 1. Po procesie sitodruku podłoże wraz z osadzoną warstwą jest suszone w celu uzyskania stabilności warstwy.



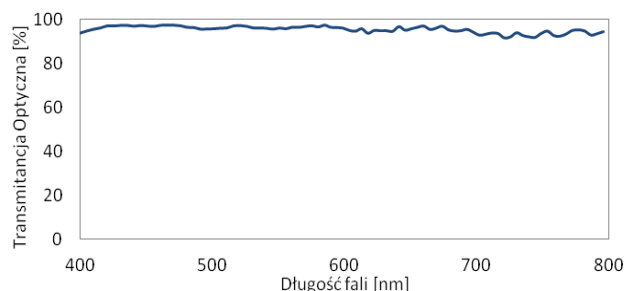
Rys. 1. Przebieg procesu sitodruku, na podstawie [10]

W celu weryfikacji hipotezy o przydatności tej technologii do wytwarzania transparentnych warstw przewodzących na bazie związku PEDOT, mogących mieć swoje zastosowanie w elastycznych, nieorganicznych przyrządach PV, wytworzono i przebadano szereg tego typu struktur. Do celów przedmiotowego eksperymentu wykorzystano komercyjną zawieszinę PEDOT:PSS firmy Sigma Aldrich. Warstwy nadrukowane zostały zarówno na elastycznych foliach PET jak i na wysokotemperaturowych foliach poliimidowych z serii Kapton HN. W procesie sitodruku otrzymano transparentne warstwy na bazie PEDOT o grubościach mniejszych niż 1 μm i średnich rezystancjach powierzchniowych w zakresie 400-600 $\Omega/\square$. Rezystancja próbek pomierzona została przy użyciu sondy 4-ostrzowej Jandel Model RM3-AR, Tip Rp100. Pomiar transmitancji optycznej tak uzyskanych warstw wykonany został dla spektrum światła widzialnego w uśrednionym zakresie długości fali λ od 400-800 nm. Do tego celu wykorzystany został spektrofotometryczny układ pomiarowy, którego skład stanowi monochromator Optel M250 o zakresie spektralnym od 200-800 nm, podłączony do fotodetektora krzemowego, umożliwiającego detekcję natężenia promieniowania elektromagnetycznego w granicach długości fali 200-1000 nm. Sygnał z detektora przekazywany jest do wzmacniacza, który za pośrednictwem sterownika odczytywany jest i przetwarzany przez oprogramowanie komputera. Funkcję oświetlacza pełni lampa halogenowa o mocy 250 W i charakterystyce ciągłej dla długości fali 300-1200 nm, ze stabilizowanym zasilaczem prądu stałego. Pomiar wytrzymałości mechanicznej badanych warstw PEDOT przeprowadzone zostały przy wykorzystaniu zginarki laboratoryjnej umożliwiającej realizację testów wg metody A-De Mattia zgodnie z normą PN-EN ISO 7854. Struktury na podłożach elastycznych zginane były dynamicznie z częstotliwością ok. 200 cykli zgięć na minutę (cykl stanowi zgięcie i wyprostowanie próbki), na walcach o średnicach od 10 do 25 mm. Ich rezystancja mierzona była w trakcie pomiaru i rejestrowana przez multimetr Digital Rigol. Zginanie statyczne warstw przeprowadzono poprzez ich ręczne, jednokrotne zgięcie na walcach o średnicach od 12 do 70 mm. Ponadto, ze względu na raportowaną wytrzymałość termiczną tego typu warstw, jedynie do temperatury 280°C [11], przeprowadzono w tym obszarze własne badania

temperaturowe z wykorzystaniem programowalnego pieca PEO 601. Wyrzwanie przebiegało w atmosferze powietrza w czasie ok. 20 min.

Wyniki pomiarów optoelektrycznych, mechanicznych i termicznych otrzymanych warstw

Wyniki pomiarów optoelektrycznych badanych próbek wykazują ich wysoką przydatność w charakterze transparentnych warstw przewodzących TCL. Rezystancja na powierzchni otrzymanych warstw waha się w zakresie 400-600 $\Omega/\square$, zaś ich transmitancja optyczna w zakresie spektrum światła widzialnego wynosi średnio powyżej 95%. Rozkład transmitancji optycznej prezentuje rysunek 2 natomiast jej wartości skrajne i średnie przedstawione są w tabeli 1.



Rys. 2. Transmitancja optyczna warstwy PEDOT o grubości < 1 μm osadzonej metodą sitodruku

Tabela 1. Wartości transmitancji optycznej warstwy PEDOT w zakresie długości fali od 400-800 nm

Minimalna [%]	Maksymalna [%]	Średnia [%]
93,4	97,5	95,4

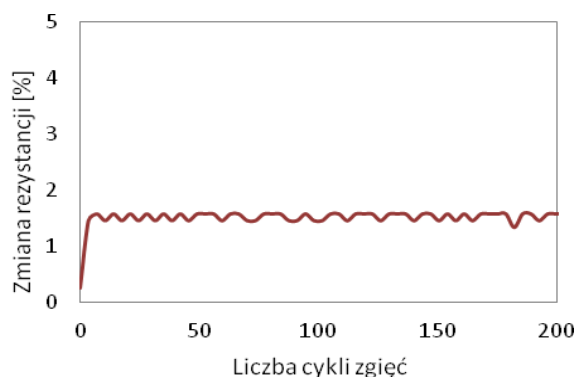
Analizując wykres rozkładu transmitancji optycznej przykładowej warstwy PEDOT, przedstawiony na rysunku 2, można niewątpliwie stwierdzić, iż materiał ten charakteryzuje się wyróżniającymi właściwościami optycznymi, niezwykle korzystnymi z punktu widzenia zastosowań jako TCL. Wartość średnia transmitancji optycznej tej warstwy, w zakresie długości fal 400-800 nm, przekracza 95%. Jest to wynik, którego nie osiągnięto wcześniej dla żadnej z badanych struktur, w tym komercyjnych tlenków ITO o grubościach zaledwie 120 nm. Ponadto, rozkład transmitancji jest bardzo równomierny, co również stanowi niezmiernie rzadką i pożądaną cechę istotną w przypadku zastosowań w charakterze elektrod emiterowych w ogniwach fotowoltaicznych.

W celu weryfikacji możliwości wykorzystania badanych warstw polimerowych w zastosowaniach elastycznych przeprowadzono testy wytrzymałościowe polegające na zginaniu statycznym i dynamicznym struktur otrzymanych na podłożach elastycznych. Wyniki przykładowych pomiarów prezentujących procentowe zmiany rezystancji pod wpływem naprężeń dynamicznych z wykorzystaniem walca o średnicy 25 mm przedstawia rysunek 3. Na rysunku 4 są natomiast widoczne zmiany rezystancji występujące na statycznie zgiętej próbce w zależności od średnicy walca.

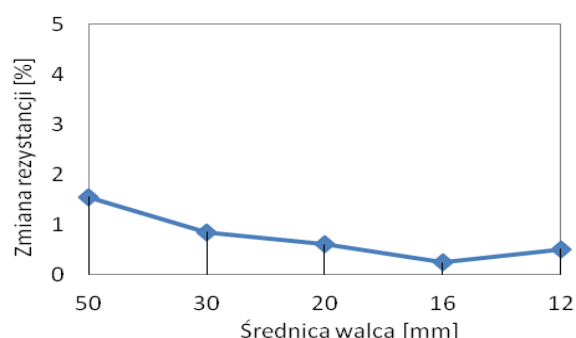
Odrębnym problemem występującym w organicznych strukturach PEDOT jest ich wytrzymałość temperaturowa. W tabeli 2 zestawiono wyniki procentowego wzrostu rezystancji warstw PEDOT wykorzystanych w eksperymencie.

Tabela 2. Zmiany rezystancji warstwy PEDOT na podłożu elastycznym Kapton HN po cyklach wygrzewania

Temperatura [°C]	100	180	240	260	280
Wzrost rezystancji [%]	0	30	44	123	19 217



Rys.3. Procentowe zmiany rezystancji drukowanych warstw polimerowych na bazie PEDOT podczas zginania dynamicznego na walcu o średnicy 25 mm w funkcji cykli zgięć

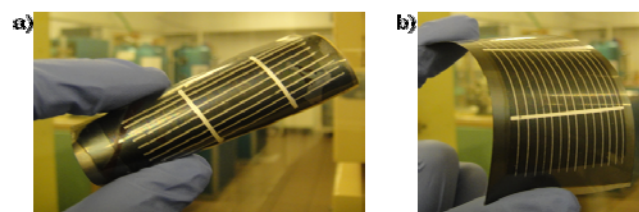


Rys.4. Procentowe zmiany rezystancji drukowanych warstw PEDOT po zginaniu statycznym na walcach o różnych średnicach

Na podstawie danych zawartych w tabeli 2 oraz obserwacji optycznych należy stwierdzić, iż wygrzewanie badanych struktur w temperaturach powyżej 260°C przyczynia się do znacznej degradacji wiązań polimerowych, co skutkuje widocznym wzrostem rezystancji warstwy. Struktury wygrzewane w temperaturach powyżej 280°C całkowicie traciły swoje właściwości przewodzące i dalszy pomiar rezystancji był niemożliwy.

Analiza możliwości wykorzystania związków PEDOT w roli warstw TCL dla elastycznych nieorganicznych ogniw PV

Drukowane warstwy PEDOT, wraz z pomocniczą elektrodą zbiorczą Ag, również wykonaną w technice sitodruku, wykorzystano do realizacji elastycznych ogniw CdTe/CdS w konfiguracji prostej na podłożach poliimidowych oraz molibdenowych, które przedstawiono odpowiednio na rysunkach 5 a) i b).



Rys.5. Ogniw CdS/CdTe wykonane w konfiguracji prostej z wykorzystaniem techniki osadzania próżniowego PVD na elastycznym podłożu: a) polimerowym, b) molibdenowym

Elastyczne, nieorganiczne struktury fotowoltaiczne wykonane zostały w dwóch wersjach. W pierwszym wariantcie podłoże stanowiła folia poliimidowa, na której, przy wykorzystaniu próżniowego osadzania z działu elektronowego w technice PVD, wykonano molibdenową

elektrodę bazową (rys. 4a). W drugim przypadku funkcję kontaktu bazowego pełniła folia Mo będąca jednocześnie podłożem dla struktury (rys. 4b). Warstwy aktywne ogniw, odpowiednio baza CdTe i emiter CdS, osadzone zostały poprzez napylenie próżniowe ze źródła oporowego, a następnie rekrytalizowane. W końcowym etapie nadrukowana została warstwa transparentnej elektrody PEDOT oraz pomocniczej elektrody srebrnej w formie siatki. Struktury te są obecnie w fazie badań i optymalizacji.

Wyniki pomiarów parametrów istotnych z punktu widzenia wykorzystania badanych warstw w charakterze transparentnych kontaktów emiterowych w elastycznych ogniwach fotowoltaicznych, wykazują ich wysoki potencjał aplikacyjny. Przy niezwykle korzystnych właściwościach optycznych, drukowane warstwy PEDOT charakteryzują się stosunkowo niewielkimi wartościami rezystancji na kwadrat, co w połączeniu z ich niemal perfekcyjną odpornością na naprężenia mechaniczne występujące podczas zginania, daje ogromne możliwości zastosowania ich w elastycznych cienkowarstwowych ogniwach PV. Niestety ograniczona wytrzymałość temperaturowa badanego materiału determinuje zastosowanie drukowanych warstw PEDOT w cienkowarstwowych ogniwach fotowoltaicznych wytwarzanych wyłącznie według kolejności konfiguracji prostej, czyli tak, aby kontakt emiterowy osadzany był technologicznie jako ostatnia warstwa, przed laminacją. Stwarza to oczywiście pewne ograniczenia, jednak z drugiej strony umożliwia rozwój, np. rzadziej wykorzystywanej i do tej pory nieskomercjalizowanej technologii produkcji ogniw CdTe/CdS w tej konfiguracji.

Podsumowanie i wnioski

W artykule przedstawiono propozycję alternatywnego rozwiązania problemu transparentnych warstw przewodzących w elastycznych ogniwach fotowoltaicznych, polegającą na wykorzystaniu przewodzących polimerów na bazie związków PEDOT. Za pomocą stosunkowo taniej i prostej metody technologicznej drukowania warstw, uzyskano ciągle struktury o zaskakująco wysokich i stabilnych wartościach transmitancji optycznej przy jednocześnie korzystnych właściwościach elektrycznych. Niezwykle istotną zaletą otrzymanych elektrod jest ich wytrzymałość i niezmiennosć parametrów pod wpływem naprężeń mechanicznych, co jest problemem w standardowych rozwiązaniach wykorzystujących transparentne tlenki metali. Jedyną niekorzystną cechą proponowanego rozwiązania jest stosunkowo niska wytrzymałość temperaturowa, co ogranicza możliwości zastosowania warstw PEDOT do procesów technologicznych niewymagających wysokich temperatur lub w konfiguracjach prostych cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych.

Badania współfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC- 2011/03/N/ST7/03614, w ramach projektu Preludium pt. "Wytwarzanie warstw elastycznych ogniw fotowoltaicznych na bazie tellurku kadmu".

Autorzy przekazują podziękowania dla firmy Qwerty z siedzibą w Łodzi, za pomoc w realizacji części badań przedstawionych w niniejszym artykule.

LITERATURA

- [1] Paine D.C., Yaglioglu B., Berry J., Characterization of TCO Materials, *Handbook of Transparent Conductors*, Springer (2010)
- [2] Znajdek K., Sibiński M., Investigation of ITO layers for application as transparent contacts in flexible photovoltaic cell structures, *Proc. SPIE 8902, Electron Technology Conference*, (2013), 89022J

- [3] Heeger A.J., Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials, *Synthetic Metals* 125(1), (2001), 23-42
- [4] Dai L., Intelligent Macromolecules for Smart Devices: From Materials Synthesis to Device Applications, *Springer*, (2004)
- [5] Jaiswal M., Menon R., Polymer electronic materials: a review of charge transport, *Polymer International*, Vol. 55, Iss. 12, (2006), 1371-1384
- [6] Cui X., Martin D.C., Electrochemical deposition and characterization of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) on neural microelectrode arrays, *Sensors and Actuators B: Chemical* 89 (1), (2003), 92-102
- [7] Kirchmeyer S., Reuter K., Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005), 2077-2088
- [8] Kirchmeyer S., Reuter K., Simpson J.C., Conjugated polymers: theory, synthesis, properties and characterization, *Taylor and Francis: Boca Raton, FL*, Chapter 10 (2007), 10-1–10-22
- [9] Wu J., Morphology of Poly(3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDOT) Thin Films, Crystals, Cubic Phases, Fibers and Tubes", *rozprawa doktorska*, The University of Michigan, (2011)
- [10] Schmidt H., Mennig M., Wet Coating Technologies for Glass, *INM, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, Germany*, (2000)
- [11] Schultze J.W., Karabulut H., Application potential of conducting polymers, *Electrochimica Acta*, 50 (2005), 1739-1745

Autorzy: mgr inż. Katarzyna Znajdek, Politechnika Łódzka, Katedra Przyrządów Półprzewodnikowych i Optoelektronicznych, ul. Wólczańska 211/215, 90-924 Łódź, E-mail: katarzyna.znajdek@p.lodz.pl; dr inż. Maciej Sibiński, Politechnika Łódzka, Katedra Przyrządów Półprzewodnikowych i Optoelektronicznych, ul. Wólczańska 211/215, 90-924 Łódź, E-mail: maciej.sibinski@p.lodz.pl; inż. Krzysztof Przymęcki, QWERTY Sp. z o.o., ul. Siewna 21, 94-250 Łódź, E-mail: pocisk1990@gmail.com; prof. dr hab. Zbigniew Lisik, Politechnika Łódzka, Katedra Przyrządów Półprzewodnikowych i Optoelektronicznych, ul. Wólczańska 211/215, 90-924 Łódź, E-mail: zbigniew.lisik@p.lodz.pl.