

УДК 544.77

**УПРАВЛЕНИЕ МОРФОЛОГИЕЙ ПОЛИМЕРНОГО
ФОТОАКТИВНОГО СЛОЯ В ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ:
МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ****П. В. Комаров^{1,2,*}, П. О. Бабуркин^{2,3}, В. А. Иванов³,
Шоу-Ан Чен (Show-An Chen)⁴, академик РАН А. Р. Хохлов^{3,1}**

Поступило 04.10.2018 г.

Описана концепция получения хорошо организованных токопроводящих путей в смесях СП/НЧ в фотовольтаических (ФВ) устройствах. Предполагается, что для достижения поставленной цели можно использовать свойство АВ диблок-сополимеров, заключающееся в том, что в зависимости от химического строения А и В блоков и соотношения их длин в ходе микрофазного разделения в объёме материала происходит формирование термодинамически устойчивых доменов с кубической симметрией, имеющих трёхмерную периодичность в пространстве. С использованием техники мезомасштабного моделирования нам удалось показать, что путём подбора типа поверхностного модификатора НЧ (управляющего совместимостью НЧ с полимерной матрицей), химической структуры блоков сопряжённого сополимера и их длины можно управлять морфологией фотоактивного слоя ФВ-устройств.

Ключевые слова: солнечные элементы, сопряжённые сополимеры, неорганические полупроводниковые наночастицы, мезомасштабное моделирование.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652485153-57>

В настоящее время в качестве перспективных материалов для производства фотоактивного слоя ячеек фотовольтаических (ФВ) элементов солнечных батарей и светодиодов рассматриваются гибридные наноконпозиты на основе органических сопряжённых сополимеров (СП) и неорганических наночастиц (НЧ), приготовленных в форме смеси или послойного гетероперехода [1]. Посредством изменения свойств НЧ можно управлять квантовым выходом люминесценции, коэффициентом экстинкции, а также спектром поглощения вещества в области видимого и инфракрасного излучения [2, 3]. Однако ФВ-ячейки на основе гибридных наноконпозитов обладают низкой эффективностью [4, 5]. Предполагается, что для улучшения их характеристик необходимо получить фотоактивный слой с хорошей проводимостью.

Целью данной работы является разработка способов получения хорошо организованных токопроводящих путей в смесях СП/НЧ в ФВ-устройствах. Для достижения поставленной цели можно использовать свойство АВ диблок-сополимеров, заключа-

ющееся в том, что в зависимости от химического строения А и В блоков и соотношения их длин в ходе микрофазного разделения в объёме материала происходит формирование термодинамически устойчивых доменов с кубической симметрией типа примитивной или двойной гироидной G, имеющих трёхмерную периодичность в пространстве [6]. Следовательно, ФВ-ячейка, в которой в силу микрофазного разделения образуются такие структуры, будет обладать хорошо организованной перколяционной сетью токопроводящих путей, что должно положительно сказываться на эффективности ФВ-устройств.

Описанные выше соображения мы положили в основу теоретической модели полимерного фотоактивного слоя на основе СП (представляющего собой линейный АВ диблок-сополимер) и модифицированных наночастиц. Моделирование фазового поведения смеси было выполнено с использованием мезомасштабной техники моделирования на основе метода диссипативной динамики частиц (ДДЧ) [7], неоднократно использованной нами ранее [8, 9]. В этом подходе реальной системе сопоставляется огрублённая (крупнозернистая) модель, включающая в себя одинаковые сферические частицы единичного диаметра ($\sigma = 1$) и массы ($m = 1$), называемые бидами. Их эволюция подчиняется системе уравнений Ньютона. Частицы взаимодействуют посредством короткодействующих отталкивающих

¹ Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук, Москва

² Тверской государственный университет

³ Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

⁴ National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan

*E-mail: pv_komarov@mail.ru

консервативных сил, амплитуда которых пропорциональна параметрам Флори—Хаггинса $\chi_{\alpha\beta}$ [7]. Кроме того, на них дополнительно действуют диссипативная и стохастическая силы, обеспечивающие термостатирование системы и учёт гидродинамических взаимодействий. В случае моделирования молекул между частицами дополнительно вводятся ковалентные связи, деформация которых описывается законом Гука.

Выбор метода ДДЧ определяется характерными масштабами НЧ, используемых в ФВ-устройствах. Для обеспечения высокой эффективности преобразования энергии фотонов в электрическую (высвобождение пары электрон—дырка) используют НЧ диаметра $\sim 2,8\text{--}7,5$ нм [10]. Нижнее значение для диаметра НЧ примерно равно двум сегментам Куна в случае СП поли-(3-гексилтиофен-2,5-диила) (РЗНТ), что можно выбрать в качестве единицы длины σ . Это означает, что один бид равен одной НЧ и примерно восьми мономерам РЗНТ.

Крупнозернистая модель смеси СП/НЧ включает в себя три типа бидов — С, S и Р, сопоставляемых соответственно мономерам диблок-сополимера и НЧ. Для простоты полагаем, что один из блоков полимерной цепи (образованный бидами С) хорошо совместим с НЧ типа Р. Структура полимерной цепи определяется формулой $C_{N-n}S_n$, где N — длина цепи, n — длина блока, несовместимого с НЧ. Для определения взаимодействия в системе в качестве реального прототипа бидов типа С мы выбрали мономеры РЗНТ. В качестве прототипа бидов типа S по нашему предположению могут быть использованы мономеры тиофена, модифицированные боковыми цепями иной природы, чем в РЗНТ. Посредством варьирования n можно подобрать модель фотоактивного слоя, в котором НЧ и блоки сополимера образуют домены с кубической симметрией. Поскольку структура материала может зависеть от концентрации НЧ, в качестве второго параметра модели мы выбрали отношение весовых долей $w_{\text{pol}} : w_{\text{np}}$ полимера и НЧ. Для простоты весовая доля полимера была фиксирована $w_{\text{pol}} = 1$.

Значения параметров Флори—Хаггинса для параметризации консервативных сил были выбраны исходя из их взаимосвязи с параметрами растворимости Гильдебранда δ [11] хорошо известным соотношением $\xi_{\alpha\beta} = v(\delta_\alpha - \delta_\beta)^2 / (RT)$ (R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, v — средний молекулярный объём, сопоставляемый одному биду) [9]. Наночастицы, используемые в полимерных фотоактивных слоях, покрываются поверхностным модификатором для облегчения ма-

нипулирования ими в процессе приготовления фотоактивного слоя. Таким образом, соответствующим выбором типа поверхностного модификатора можно сильно влиять на взаимодействие НЧ с полимерной матрицей. Например, для модификации НЧ PbS используются следующие тиолсодержащие лиганды: гексан-1-тиол, 2-этилгексан-1-тиол, 6-фенилгексан-1-тиол и др. [12]. С помощью метода Аскадского [13] для лигандов можно получить следующий диапазон значений параметра растворимости: $\delta = 17,0\text{--}18,2$ (Дж/см³)^{1/2}. В этот диапазон попадает значение параметра растворимости 17,3 (Дж/см³)^{1/2}, вычисленное для РЗНТ. Таким образом, можно положить, что $\chi_{C,P} = 0$. Для остальных подсистем мы использовали $\chi_{C,S} = \chi_{S,P} = 1$, чтобы обеспечить несовместимость, во-первых, между блоками сополимера и, во-вторых, между блоками, образованных бидами типа S, и наночастицами.

Модель фотоактивного слоя была построена из цепей диблок-сополимера ($C_{N-n}S_n$) и НЧ типа Р. В расчётах длина цепи сополимера была фиксирована $N = 20$, а значение n варьировалось в диапазоне от 3 до 10. Для отношения весовой доли полимера и НЧ ($w_{\text{pol}} : w_{\text{np}}$) были выбраны значения 1 : 0, 1 : 10, 1 : 25 и 1 : 30. Начальные состояния модели смеси СП/НЧ генерировались случайным образом в кубических ячейках с длиной ребра $L = 24\sigma$ и 30σ для выяснения зависимости типов возникающих структур от объёма системы. Для устранения влияния возможных особенностей начального состояния мы провели по три серии независимых расчётов.

Для каждого набора параметров в ячейке моделирования происходит достаточно быстрое фазовое разделение блоков полимерной цепи. При этом НЧ формируют кластеры внутри фазы, образованной блоками из бидов типа С. Такое поведение объясняется большим значением произведения $N\chi_{CS} = 20$, отвечающего режиму сильной сегрегации блоков. Общее время релаксации каждой из систем было выбрано равным 10^6 шагов интегрирования уравнений движения, что достаточно для возникновения и стабилизации объёмно упорядоченных фаз. Последующие $2 \cdot 10^6$ шагов интегрирования использовали для вычисления структурных характеристик построенных образцов.

В конечном состоянии для всех систем с $n > 5$ и части систем с $n = 5$ наблюдается хорошо выраженное негомогенное распределение бидов. Это иллюстрирует рис. 1, на котором построена диаграмма состояний в координатах n и w_{np} на основе выполненной идентификации типов конечных структур, возникающих в ячейке моделирования

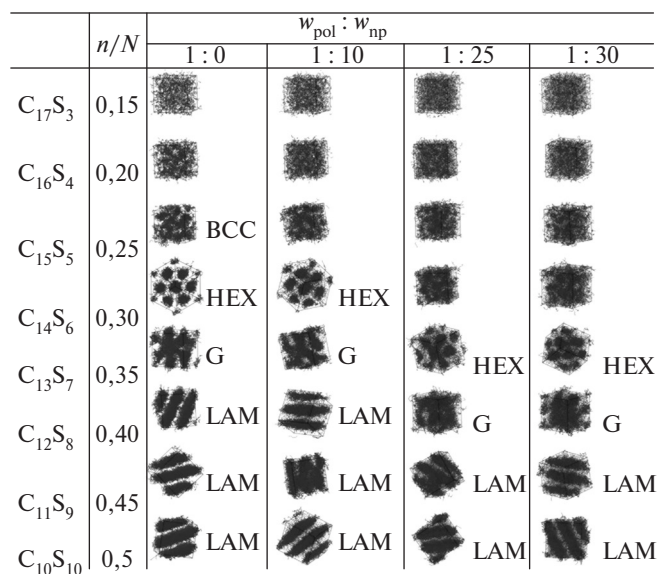


Рис. 1. Диаграмма состояний для смеси сопряжённого диблок-сополимера $C_{20-n}S_n$ с НЧ в ячейке с длиной ребра 24σ . Аббревиатуры соответствуют следующим идентифицированным морфологиям: BCC — объёмно-центрированная кубическая, HEX — гексагонально упакованные цилиндры, G — гироидная, LAM — ламеллярная.

с $L = 24\sigma$. На рисунке приводятся примеры распределения частиц типа S, несовместимых с НЧ. Наши расчёты не выявили для рассмотренного диапазона параметров зависимости конечных структур от размера ячейки моделирования. Для случая $w_{\text{np}} = 0$ положение возникающих типов структур согласуется с фазовой диаграммой диблок-сополимеров [6]. Как видно из рисунка, при $n = 7$ и $w_{\text{np}} = 0$ блоки C и S формируют взаимопроникающую сетчатую структуру, морфология которой относится к типу двойного гироида. При увеличении доли НЧ в системе, $w_{\text{np}} > 10$, положение гироидной фазы смещается в область большего значения n .

Следует отметить, что для идентификации возникающих морфологий были рассчитаны структурные факторы систем, которые сравнивались с рефлексами, характерными для структур с кубической симметрией (рис. 2), как это было сделано в работе [8]. Из выявленных кубических морфологий в нашей модели возникает гироидная структура в случае цепей $C_{13}S_7$ (при $w_{\text{np}} \leq 10$) и $C_{12}S_8$ (при $w_{\text{np}} > 10$). При этом для $C_{12}S_8$, когда $w_{\text{np}} > 10$, НЧ совместно с C-блоками образуют перколирующую структуру (рис. 1, 3) в силу хорошей совместности

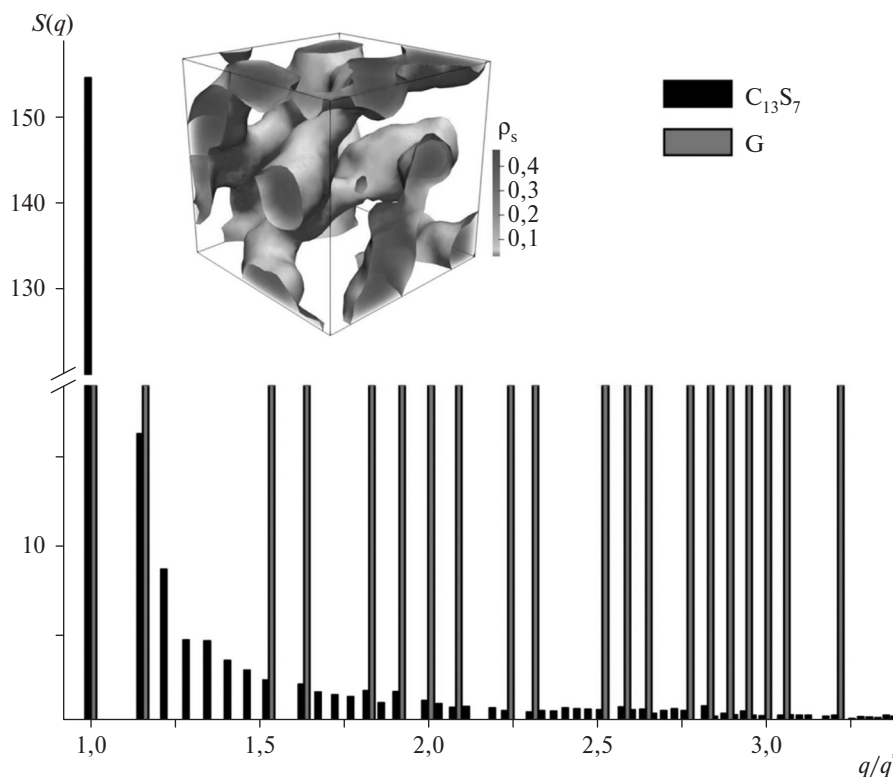


Рис. 2. Пример парциального структурного фактора $S(q) = \langle S_S(\mathbf{q}) \rangle_{|\mathbf{q}|=q}$ как функции q/q^* , где q^* — положение первого, наиболее интенсивного максимума (для $C_{13}S_7$, $w_{\text{np}} = 0$). Вертикальные линии показаны при каждом значении модуля вектора $|\mathbf{q}| = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, где h , k и l — индексы Миллера. Результаты ДДЧ-расчётов (чёрные линии) сопоставляются с гармониками G-фазы, показанными в виде более светлых (красных) линий одинаковой высоты. На врезке показан пример распределения плотности $\rho_s > 0,5$ бидов типа S.

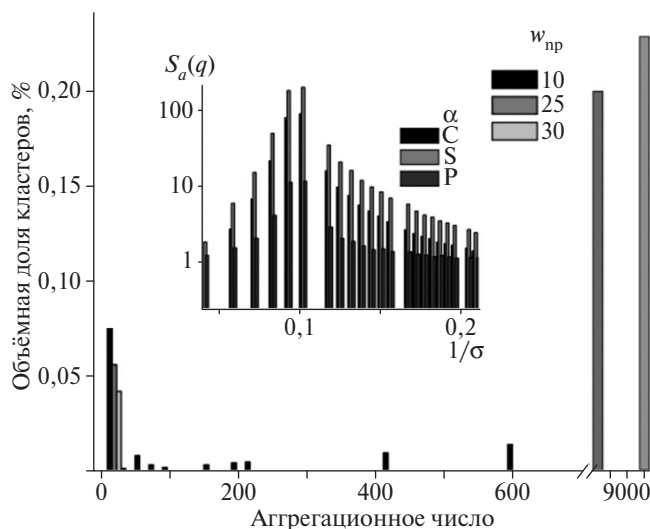


Рис. 3. Объёмная доля бидов типа Р (НЧ) в составе кластеров с определённым числом частиц (агрегационное число) для трёх систем, имеющих морфологию гироида: $C_{13}S_7$ ($w_{пр} = 10$), $C_{12}S_8$ ($w_{пр} = 25$ и 30). Расчёты выполнены с использованием алгоритма из работы [9]. На врезке показаны парциальные структурные факторы $S(q)$ для подсистем С, S и Р в случае системы с $C_{12}S_8$ и $w_{пр} = 30$.

бидов этих подсистем. Таким образом, в ячейке моделирования образуется биконтинуальная морфология. Как было уже отмечено выше, наличие перколирующих фаз для СП и НЧ является наиболее предпочтительным фактором для получения полимерного фотоактивного слоя с хорошей проводимостью для носителей зарядов. На основе данных рис. 3 можно также заключить, что сдвиг гироидной фазы в область больших n можно объяснить эффективным возрастанием длины С-блока цепи СП в результате внедрения НЧ в фазу, образуемую этими блоками.

Таким образом, с использованием техники мезомасштабного моделирования нам удалось показать, что путём подбора типа поверхностного модификатора НЧ (управляющего совместимостью НЧ с полимерной матрицей), химической структуры блоков сопряжённого сополимера и их длины можно управлять морфологией фотоактивного слоя ФВ-устройств. Значения n и $w_{пр}$, при которых возникают домены с кубической симметрией и перколяцией для НЧ, могут служить ориентиром для оптимизации экспериментального поиска способа получения фотоактивного слоя с оптимальной сетью электропро-

водящих путей, необходимых для создания высокоэффективных ФВ-устройств.

Источники финансирования. Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [14] при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17–53–52009) и Министерства науки и технологий Тайваня (проект MOST 106-2923-E007-001-MY3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu L., Zheng T., Wu Q., Schneider A.M., Zhao D., Yu L. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 23. P. 12666–12731.
2. Tvrđy K., Frantsuzov P.A., Kamat P.V. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2011. V. 108. № 1. P. 29–34.
3. Ren S., Chang L.-Y., Lim S.-K., Zhao J., Smith M., Zhao N., Bulovi V., Bawendi M., Gradecak S. // Nano Lett. 2011. V. 11. № 11. P. 3998–4002.
4. Lee C.W., Chou C.H., Huang J.H., Hsu C.S., Nguyen T.P. // Mater. Sci. Eng. B. 2008. V. 147. № 2/3. P. 307–311.
5. Saunders B.R. // J. Colloid and Interface Sci. 2012. V. 369. P. 1–15.
6. Matsen M.W., Griffiths G.H., Wickham R.A., Vassiliev O.N. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. № 2. P. 024904–9.
7. Groot R.D., Warren P.B. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 11. P. 4423–4435.
8. Komarov P.V., Veselov I.N., Khalatur P.G. // Chem. Phys. Lett. 2014. V. 605/606. P. 22–27.
9. Markina A.A., Ivanov V.A., Komarov P.V., Khokhlov A.R., Tung S.-H. // J. Phys. Chem. B. 2017. V. 121. № 33. P. 7878–7888.
10. Giansante C., Carbone L., Giannini C., Altamura D., Ameer Z., Maruccio G., Loiudice A., Belviso M.R., Cozzoli P.D., Rizzo A., Gigli G. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 25. P. 13305–13317.
11. Hildebrand J.J.H., Scott R.L. The Solubility of Non-Electrolytes. N.Y.: Reinhold, 1949.
12. Greaney M.J., Brutchey R.L. // Materials Today. 2015. V. 18. № 1. P. 31–38.
13. Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Cambridge Intern. Sci. Publ., 2001.
14. Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V., Opanasenko V. In: Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale. L.: Chapman & Hall/CRC, 2013. P. 283–307.

CONTROLLING MORPHOLOGY OF POLYMER PHOTOACTIVE LAYER IN PHOTOVOLTAIC ELEMENTS: MESOSCOPIC SIMULATION

P. V. Komarov, P. O. Baburkin, V. A. Ivanov, Show-An Chen,

Academician of the RAS A. R. Khokhlov

Received October 4, 2018

A concept of fabrication of well-organized conductive pathways in CP/NP blends in photovoltaic devices. It is assumed that to succeed in this task, one can use the property of AB diblock copolymers that, depending on the chemical structure of A and B blocks and the ratio between their lengths, these copolymers undergo microphase separation in bulk to form thermodynamically stable domains of cubic symmetry with 3D periodicity. Using a mesoscale simulation technique, we demonstrated that the morphology of the photoactive layer of photovoltaic devices can be controlled by selecting the surface NP modifier (responsible for the compatibility of NPs with the polymeric matrix), the chemical structure of the blocks of a conjugated copolymer, and their length.

Keywords: solar cells, conjugated copolymers, inorganic semiconducting nanoparticles, mesoscale simulations.