

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

КОБЕЛЕВА ЕЛЕНА СЕРГЕЕВНА

**СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ
КОМПОЗИТАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ: ВЛИЯНИЕ
ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК**

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
д.ф.-м.н., проф. РАН Кулик Леонид Викторович

Новосибирск - 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Фотоэлементы.....	14
1.1.1 Фотоэлементы на основе кристаллического кремния.....	16
1.1.2 Перовскиты.....	18
1.2 Органические фотоэлементы.....	20
1.2.1 Полупроводниковые материалы.....	21
1.2.2 Устройство и принцип работы органических фотоэлементов.....	26
1.2.3 Морфология активного слоя.....	31
1.2.4 Деградация органических фотоэлементов.....	39
1.3 Светоиндуцированное разделение зарядов.....	43
1.3.1 Механизмы разделения состояния с переносом заряда.....	45
1.3.2 Диссоциация «горячих» экситонов.....	45
1.3.3 Диссоциация термализованного состояния с переносом заряда.....	46
1.4 Кинетическая модель негеминальной рекомбинации в донорно-акцепторных композитах (модель множественных ловушек).....	48
1.5 Методы ЭПР-спектроскопии.....	51
1.5.1 Метод стационарной ЭПР-спектроскопии.....	51
1.5.2 Метод электронного спинового эха.....	54
1.5.3 Метод электронного спинового эха вне фазы.....	58
1.6 Электронное строение углеродных нанотрубок.....	62
2 Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	70
2.1. Изготовление фотовольтаических ячеек.....	70
2.2. Регистрация спектров оптического поглощения и люминесценции.....	70

2.3. Атомно-силовая микроскопия	71
2.4. Циклическая вольтамперометрия.....	71
2.5. Спектры стационарного светоиндуцированного ЭПР	72
2.6. Метод фото-CELIV	72
2.7. Метод электронного спинового эха вне фазы.....	72
2.8. Сканирующая электронная микроскопия.....	73
2.9. Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	73
Глава 3. ПРИЧИНЫ РАЗЛИЧИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК НА ОСНОВЕ НОВОГО АНТРАТИОФЕНОВОГО АКЦЕПТОРА И СТАНДАРТНОГО КОМПОЗИТА.....	74
3.1 Введение	74
3.2 Описание эксперимента	74
3.3 Результаты и обсуждения	75
3.4 Заключение к Главе 3	84
Глава 4. ПРИЧИНЫ РАЗЛИЧИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В КАЧЕСТВЕ АКЦЕПТОРА И СТАНДАРТНОГО КОМПОЗИТА.....	87
4.1 Введение	87
4.2 Описание эксперимента	88
4.3 Результаты и обсуждения	90
4.4 Заключение к Главе 4	100
Глава 5. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ФТОРИРОВАННЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МОРФОЛОГИЮ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК	102
5.1 Введение	102
5.2 Описание эксперимента	103

5.3	Результаты и обсуждения	106
5.3.1	Характеризация SH15 и PL3.....	106
5.3.2	Влияние добавки SH15 и PL3 на эффективность фотовольтаических ячеек	111
5.4	Заключение к Главе 5	114
Глава 6. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ФТОРИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МОРФОЛОГИЮ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК		116
6.1	Введение	116
6.2	Описание эксперимента	117
6.3	Результаты и обсуждения	118
6.3.1	Характеризация фторированных MWCNT	118
6.3.2	Влияние добавки F-MWCNT на эффективность фотовольтаических ячеек .	121
6.4	Заключение к Главе 6	126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		127
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....		128
БЛАГОДАРНОСТИ		130
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		131
ПРИЛОЖЕНИЯ.....		145

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Запасы ископаемого топлива на Земле сокращаются, поэтому перед человечеством стоит важная задача поиска альтернативных источников энергии. Использование альтернативных источников энергии даст возможность извлекать энергию из возобновляемых или практически неисчерпаемых природных ресурсов и явлений.

Особое внимание сейчас отводится разработкам, позволяющим преобразовать солнечную энергию в электрическую. Среди таких устройств наиболее известными являются кремниевые фотоэлементы и перовскиты. Одно из самых молодых и перспективных направлений солнечной энергетики — органическая фотовольтаика. Для создания органических фотоэлементов используются донорно-акцепторные композиты на основе полисопряженных органических молекул. Благодаря интенсивному поглощению света такими молекулами, органические фотовольтаические ячейки на их основе можно сделать тонкими, легкими и гибкими. Поскольку полисопряженные материалы, используемые в качестве активной среды, обычно растворяются в органических растворителях и наносятся на подложку прямо из раствора, органические фотоэлементы можно производить в большом масштабе методом рулонной печати относительно недорого и безопасно с точки зрения экологии.

Однако в настоящее время существует ряд проблем, препятствующих широкому использованию таких ячеек.

Для создания органического фотоэлемента обычно используют донорный проводящий полимер, а в качестве акцептора — производные фуллерена РСВМ. Однако РСВМ имеет существенные ограничения, среди которых низкое поглощение в видимой области и относительно высокая стоимость производства, обусловленная сложностью синтеза. Кроме того, отсутствует возможность химической модификации молекулы фуллерена. Стоит также отметить, что композиты, содержащие РСВМ, нестабильны во времени: под действием света происходит димеризация фуллерена, приводящая к изменению размеров фаз и снижению эффективности устройств.

Нефуллереновые акцепторы электронов – перспективные материалы для активного слоя фотовольтаических ячеек, обладающие потенциалом для дальнейшего повышения их эффективности и стабильности благодаря широким возможностям их модификации. В силу огромного множества возможных химических модификаций полисопряженных соединений, стратегия простого перебора химических структур нефуллереновых акцепторов становится

неэффективной, и необходимо выяснение принципов их целенаправленного поиска. Для их разработки, в свою очередь, необходимо детальное понимание механизма фотоэлектрического преобразования в композитах на основе нефуллереновых акцепторов.

Кроме того, донорно-акцепторный композит, использующийся в качестве активной среды, неустойчив к воздействию окружающей среды, что существенно снижает срок службы устройств. Дegradaция активной среды может быть вызвана многими факторами, но ключевое определяющее значение имеют фотодegradaция полупроводящего полимера и морфологическая деградация донорно-акцепторного композита, вызванная его термодинамической нестабильностью. Стратегия модификации донорно-акцепторного композита заключается во введении в активную среду веществ с определенными свойствами — летучих и нелетучих добавок.

Углеродные нанотрубки (CNT) — перспективный материал для активной среды органических фотовольтаических ячеек, благодаря высокой электропроводности, химической стойкости, и возможности «тонкой настройки» электронной структуры CNT путем допирования и функционализации. В качестве нелетучих добавок, модифицирующих морфологию активного слоя, успешно опробованы фторированные одностенные углеродные нанотрубки (F-SWCNT) и многостенные углеродные нанотрубки (F-MWCNT), благодаря их высокой стабильности и широкой распространённости. Изменяя технологию обработки и функционализации SWCNT и MWCNT, можно получить материалы с различными свойствами, в том числе и электронными, которые могут оказаться полезны в оптимизации морфологии того или иного композита.

Степень разработанности темы

Основное направление исследований в области органической фотовольтаики сейчас — поиск систем, обеспечивающих наибольшую эффективность преобразования энергии. КПД органических фотовольтаических ячеек главным образом зависит от эффективности четырех основных процессов: поглощения света донорно-акцепторным композитом, светоиндуцированного разделения зарядов и транспорта зарядов к электродам (при этом важно, чтобы объемная рекомбинация зарядов была минимальной) и экстракции зарядов на электроды. Стандартный подход для повышения эффективности фотоэлектрического преобразования — оптимизация морфологии фотоактивного слоя и его состава. Общеизвестный механизм работы органической фотовольтаической ячейки основан на концепции объемного гетероперехода и состоит в следующем. Активная среда является композитом, состоящим из донорного и акцепторного органических материалов, образующих каналы для движения

электронов и дырок к соответствующим электродам. При поглощении кванта света в одной из фаз (донор или акцептор) образуется возбужденное состояние (экситон). Если он в результате диффузии достигает границы раздела фаз донора и акцептора, происходит перенос электрона. При этом на границе фаз образуется состояние с переносом заряда. В дальнейшем может произойти либо геминальная рекомбинация зарядов, либо их полное разделение с образованием свободных носителей заряда – дырки в донорной фазе и – электрона в акцепторной. Свободные носители заряда дрейфуют к электродам, и, если достигают их, избегнув объемной рекомбинации, вносят вклад в фототок. На каждой из этих стадий возможны существенные потери. Таким образом, для достижения близкой к единице эффективности преобразования поглощенного кванта света в разделенные заряды (внутренняя квантовая эффективность), эффективность каждого процесса (распада экситона на границе донор/акцептор, разделение зарядов, транспорт и экстракция зарядов) также должна быть близка к единице.

Данная схема справедлива в отношении как фуллерен-содержащих, так и нефуллереновых композитов. Наиболее подробно в настоящее время исследован композит, состоящий из РЗНТ и модифицированного фуллерена (PC₆₀BM). Ранее было показано, что морфология пленок РЗНТ/PC₆₀BM и PCE фотовольтаических ячеек на их основе существенно зависит от способов приготовления и нанесения композита, в частности, от промежуточного растворителя и от последующей обработки (обычно отжига). К настоящему времени общий принцип работы органических фотовольтаических ячеек ясен. Исследователи подбирают состав и условия приготовления органических фотовольтаических ячеек, с каждым годом повышая PCE (на сегодняшний день достигнуто значение более 18%). Тем не менее, до сих пор во многом остается неясной электронная структура светоиндуцированных интермедиатов в органических фотовольтаических ячейках, а также механизмы, определяющие времена жизни состояний с переносом зарядов.

Большое внимание на данный момент обращено на выработку стратегий по преодолению морфологической деградации донорно-акцепторного композита, в частности введение в активную среду третьего компонента — летучей или нелетучей добавки. CNT привлекательны для использования в органической фотовольтаике благодаря своей механической прочности, химической стабильности и высокой подвижности зарядов. Благодаря наличию этих свойств и широкому распространению углеродных нанотрубок, большое количество исследований посвящено использованию CNT в фотовольтаике. Добавка небольшой доли CNT в композит полимер/фуллерен может повысить эффективность ячеек на его основе, но не решает главных проблем (нестабильности морфологии активного слоя), связанных с использованием фуллерена. Радикальным решением этих проблем был бы отказ от

использования фуллерена и полная замена акцепторной компоненты ячейки на CNT. Первые попытки такой замены с использованием смеси полупроводниковых и металлических CNT в соотношении 2:1 были малоуспешны. Основная причина этого в том, что существенное количество металлических CNT в активной среде вызывало ее пробой (короткое замыкание между электродами), что приводило к резкому падению фототока. Более успешными были эксперименты с использованием предварительно выделенных чисто полупроводниковых SWCNT. Однако такие материалы имеют высокую стоимость, и фотовольтаические ячейки на их основе представляют исключительно академический интерес. Более практичным является использование ковалентной модификации, в частности, фторирование. Именно фторированию, в сочетании с различными вариантами химической и физической обработки, отводится сейчас большое внимание. Экспериментальные данные свидетельствуют, что добавление нескольких процентов разным образом обработанных SWCNT в композит приводит к относительному увеличению КПД.

Еще одно направление, по которому ведутся активные исследования, — поиск новых компонентов активной среды: сопряженного полимера, выступающего в качестве донора, или акцепторной молекулы. В частности, поиск нефуллереновых акцепторов, которые не будут иметь фундаментальных ограничений, известных для PCBM.

Цель диссертационной работы

Выяснить механизм фотоэлектрического преобразования в композитах с нефуллереновыми акцепторами, а также с добавками многостенных и одностенных ковалентно функционализированных углеродных нанотрубок.

Задачи

1. Проверить наличие необходимых свойств у нового акцептора на основе антрахиона и его композита с донорным полимером PCDTBT для его применения в качестве акцептора электронов в активном слое органических фотоэлементов;
2. Установить причины различия параметров фотоэлектрического преобразования фотоэлементов на основе композитов PCDTBT/AT1 и PCDTBT/PCBM;
3. Установить механизм генерации зарядов в композите полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок (s-SWCNT) с донорным полимером;
4. Разработать методику обработки SWCNT и MWCNT для получения материалов с узким распределением по диаметру и длине без примеси металлических CNT;

5. Установить характер и механизм влияния обработанных одностенных и многостенных углеродных нанотрубок на фотовольтаические свойства полимер/фуллереновых композитов.

Научная новизна

Основным элементом новизны настоящего исследования является методика получения обработанных и функционализированных F-SWCNT и F-MWCNT нескольких видов, успешно примененных в качестве третьего компонента донорно-акцепторных композитов для создания фотоэлектрических устройств различной архитектуры с более высокими эффективностями по сравнению с устройствами на основе чистых композитов. Выявлены общие закономерности влияния фторированных CNT на светоиндуцированные процессы в композитах, что позволяет предположить механизм влияния: улучшение связности донорных и/или акцепторных доменов.

Для композита PCDTBT/AT1 был впервые применен метод ЭСЭ вне фазы для установления причин низкой эффективности фотовольтаических ячеек на его основе. А именно, с помощью этого метода было определено начальное расстояние между носителями заряда в геминальной паре, что позволило заключить, что в композите PCDTBT/AT1 геминальная рекомбинация происходит эффективнее, чем в PCDTBT/PCBM. С помощью квантовохимических расчетов показано, что фундаментальной причиной как короткого начального расстояния между зарядами так и низкой подвижности электронов в фазе акцептора в PCDTBT/AT1 по сравнению с PCDTBT/PCBM является меньшая область локализации электронной плотности в AT1 по сравнению с PCBM. Это заключение вносит ясность в поиск верных направлений в целенаправленном синтезе эффективных акцепторных молекул.

С помощью метода ЭСЭ вне фазы было впервые показано, что в композите P3HT/s-SWCNT механизм фотогенерации заряда происходит через образование состояния с переносом заряда, как и в полимер/фуллереновых композитах.

Теоретическая и практическая значимость

На сегодняшний день достигнута эффективность фотоэлектрического преобразования органических фотоэлементов более 18%. Однако, возможности использования новых, все более сложных веществ в качестве донорных и акцепторных компонентов практически исчерпаны, о чем свидетельствует остановка роста достигнутого КПД в последние годы. При этом сложность синтеза компонентов, используемых в устройствах-рекордсменах, делает их чрезвычайно дорогими. Поэтому необходимы новые, более простые подходы для оптимизации фотовольтаических ячеек, в частности, модификации морфологии активного слоя. Использование сравнительно простых веществ в качестве нелетучих добавок позволяет

получать все большие эффективности на уже имеющихся системах. Функционализированные SWCNT и MWCNT в силу своих уникальных свойств могут быть использованы для оптимизации нестабильной морфологии донорно-акцепторного композита, повышая тем самым эффективность фотоэлектрических устройств.

В работе выявлен одинаковый характер влияния добавок разных видов фторированных CNT к полимер/фуллереновым композитам на эффективность ячеек с различной архитектурой, что позволяет предположить один механизм влияния — геометрическая оптимизация морфологии.

Установлено, что в акцепторах с сильной локализацией электронов происходит быстрая геминальная рекомбинация, что позволит предотвратить появление таких структур при разработке дизайна новых нефуллереновых акцепторов.

Методология и методы исследования

В работе применялись теоретические и экспериментальные методы исследования. Для эффективной работы фотовольтаической ячейки необходимо, чтобы донорно-акцепторный композит обладал рядом свойств: широкий спектр поглощения в видимой области, оптимальная морфология поверхности, подходящие значения энергии граничных молекулярных орбиталей донора и акцептора для светоиндуцированного переноса электрона, а также эффективная генерация свободных зарядов. Свойства композитов и компонентов смеси изучены с помощью методов оптической спектроскопии, циклической вольтамперометрии (ЦВА), спектроскопии комбинационного рассеяния. С целью изучения светоиндуцированных процессов в композитах применялись методы стационарного и импульсного ЭПР, в частности для исследования состояния с переносом заряда использован метод ЭСЭ вне фазы. Исследованы особенности морфологии композитов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для измерения вольтамперных характеристик использовались автоматизированные измерительные установки. Эффективная подвижность зарядов оценена с помощью метода экстракции заряда линейно возрастающим напряжением (фото-CELIV). Фотовольтаические ячейки изготавливались в перчаточном боксе с инертной атмосферой для минимизации вредных эффектов от кислорода.

Положения, выносимые на защиту

1) Основной причиной ухудшения эффективности фотовольтаических ячеек в композите PCDTBT/AT1 по сравнению с композитом PCDTBT/PCBM может являться более быстрая геминальная рекомбинация, обусловленная более коротким начальным расстоянием между электроном и дыркой в состоянии с переносом заряда.

2) Фундаментальной причиной как низкой подвижности электронов в фазе АТ1, так и короткого начального расстояния между зарядами, вероятно является меньший размер области локализация электронов в АТ1 по сравнению с РСВМ.

3) В композите РЗНТ/s-SWCNT механизм фотогенерации заряда аналогичен механизму для полимер/фуллереновых композитов (то есть обусловлен образованием состояния с переносом заряда)

4) Причиной низкой эффективности устройств с s-SWCNT в качестве акцептора вероятно является быстрая геминальная рекомбинация состояния с переносом заряда по сравнению с полимер/фуллереновыми композитами.

5) Механизм действия добавок F-SWCNT и F-MWCNT различного происхождения связан с улучшением связности донорных и/или акцепторных доменов

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность представленных в диссертационной работе выводов и результатов была обеспечена использованием высокотехнологичного оборудования, современных методов анализа на всех этапах исследования, достигнутой воспроизводимостью экспериментальных данных. Полученные результаты многократно обсуждались на конференциях разного уровня, на которых подтверждено, что они не противоречат имеющимся достоверно установленным экспериментальным и теоретическим представлениям. Также достоверность результатов основана на публикациях в рецензируемых зарубежных журналах, что свидетельствует о признании их значимости мировым научным сообществом.

Результаты работы были представлены на 5 научных конференциях: International Conference on Advanced Light Absorbing Materials for Next Generation Photovoltaics celebrated, 2020; Международная научная студенческая конференция 2021 (Новосибирск, Россия), The 7th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2021) 2021 (Москва, Россия); The 4th International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics HOPE-PV 2023 (Москва, Черноголовка, Россия); Графен: молекула и 2D кристалл 2023 (Новосибирск, Россия).

Личный вклад соискателя

Планирование экспериментов осуществлялось совместно с научным руководителем. Приготовление растворов, образцов для ЭПР, АСМ, регистрации спектров оптического поглощения в плёнках и растворах и производство фотовольтаических ячеек осуществлялось лично автором. Методика обработки CNT реализовывалась автором частично (УЗ диспергирование, центрифугирование с целью выделения нужной фракции из смеси исходных CNT). Результаты, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его

непосредственном участии, за исключением экспериментов, проводимых в других институтах (ЦВА, АСМ, предварительная очистка и фторирование CNT). Обработка данных осуществлялась преимущественно соискателем. Обсуждение результатов и написание статей производилось совместно с научным руководителем и коллективом соавторов.

Соответствие специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов (п. 1 паспорта специальности)

Структура и свойства вандерваальсовых молекул, комплексов, ридберговских молекул, кластеров, ассоциатов, пленок, адсорбционных слоев, интеркалятов, межфазных границ, мицелл, дефектов (п. 2 паспорта специальности).

Публикации по теме диссертации

Основные результаты работы изложены в семи статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах из списка ВАК.

1) Baranov, D. S., Krivenko, O. L., Kazantsev, M. S., Nevostruev, D. A., **Kobeleva, E. S.**, Zinoviev, V. A., ... & Kulik, L. V. Synthesis of 2, 2'-[2, 2'-(arenediyl) bis (anthra [2, 3-b] thiophene-5, 10-diylidene)] tetrapropanedinitriles and their performance as non-fullerene acceptors in organic photovoltaics //Synthetic Metals. – 2019. – Т. 255. – С. 116097.

2) **Kobeleva E. S.** et al. Charge Photogeneration in Composites of Fluorinated Carbon Nanotubes and Semiconducting Polymer P3HT //physica status solidi (b). – 2020. – Т. 257. – №. 12. – С. 2000161.

3) **Kobeleva E. S.** et al. Origin of poor photovoltaic performance of bis (tetracyanoantrathiophene) non-fullerene acceptor //Chemical Physics. – 2021. – Т. 546. – С. 111162.

4) Uvarov, M. N., **Kobeleva, E. S.**, Degtyarenko, K. M., Zinoviyev, V. A., Popov, A. A., Mostovich, E. A., & Kulik, L. V. Fast Recombination of Charge-Transfer State in Organic Photovoltaic Composite of P3HT and Semiconducting Carbon Nanotubes Is the Reason for Its Poor Photovoltaic Performance //International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Т. 24. – №. 4. – С. 4098.

5) **Kobeleva E. S.** et al. Fluorinated carbon nanotubes as nonvolatile additive to the active layer of polymer/fullerene solar cells //Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2023. – Т. 31. – №. 5. – С. 464-473.

6) **Kobeleva E. S.** et al. Ternary Composite of Polymer, Fullerene and Fluorinated Multi-Walled Carbon Nanotubes as the Active Layer of Organic Solar Cells //Journal of Composites Science. – 2023. – Т. 8. – №. 1. – С. 3.

7) **КОБЕЛЕВА Е. С.** и др. ФТОРИРОВАНИЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЙКАХ В КАЧЕСТВЕ АКЦЕПТОРА ЭЛЕКТРОНА //ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. – 2021– №. 12. – С. 2427-2433.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего в себя 153 наименования и приложения. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, содержит 87 рисунков и 13 таблиц.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Фотоэлементы

В современном мире непрерывно развивающихся технологий стремительно увеличивается потребность в энергии. Этот процесс обусловлен не только увеличением численности населения планеты, но и расширением индустриализации, развитием технологий, а также естественным стремлением к повышению уровня комфорта и благосостояния. Так, с 50-х годов прошлого века, с началом промышленной революции, глобальное мировое потребление энергии выросло с 40000 ТВт*ч до 140000 ТВт*ч к 2019 году, и продолжает расти. Зависимость количества потребляемой энергии от времени демонстрируют тенденцию к экспоненциальному росту в течение очень короткого периода времени.

На Рисунке 1 продемонстрирован мировой рост потребления энергии. Как видно из графика, количество требуемой для обеспечения комфортной жизни энергии увеличивается каждый год с большей скоростью. По прогнозам, к 2040 году глобальное потребление энергии может возрасти с 17 ТВт до примерно 27 ТВт [2]. Одной из главных причин увеличения потребления энергии является постоянное наращивание мировой экономики и рост производства товаров и услуг. Промышленность, сельское хозяйство, транспорт – все эти отрасли нуждаются в больших объемах энергии для своего функционирования. Параллельно с этим, повышение уровня жизни населения в различных странах также увеличивает спрос на энергию электроэнергию для бытового использования.

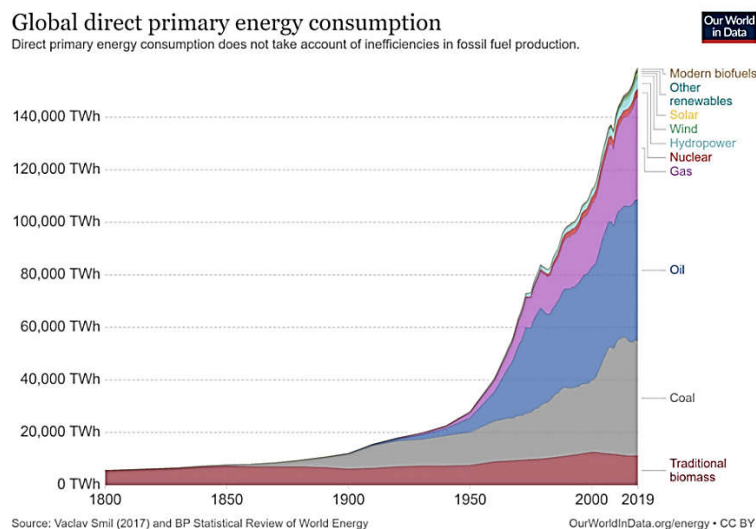


Рисунок 1. Мировой рост потребления энергии с 1800 до 2019 года [1].

Увеличение потребления энергии влечет за собой ряд проблем, требующих серьезного внимания и поиска эффективных решений.

Поскольку основную долю энергии человечество получает на данный момент из ископаемых источников энергии, запасы которых не бесконечны, дальнейший рост и развитие цивилизации приведет к неизбежной нехватке энергоресурсов. Таким образом, проблема долгосрочного обеспечения общества необходимым и достаточным объемом энергии в настоящее время чрезвычайно остро стоящая.

Помимо сокращения запасов ископаемых источников, существует фактор негативного влияния традиционного способа получения энергии на окружающую среду. Нефть, добываемый природный газ и уголь образуют при сгорании углекислый газ, способствующий накоплению парникового эффекта, и, вследствие этого, приводит к глобальному потеплению. Кроме того, истощения запасов традиционного топлива приведет к повышению цен на энергию. Поэтому при решении проблемы поиска новых источников энергии стоит принять во внимание степень их экологичности и низкую стоимость.

Решая эту проблему, человечество все большее внимание уделяет альтернативным способам получить энергию из возобновляемых или практически неисчерпаемых источников. Среди всех альтернативных источников особое место отводится Солнцу. Вопрос преобразования солнечной энергии в электрическую имеет значительный политический, академический и промышленный интерес. Солнечные батареи выступают перспективными преобразователями солнечного света в электрический ток [3].

На данный момент фотовольтаика развивается очень стремительно. Существует огромное множество различных типов фотоэлектрических устройств. В настоящем обзоре будут рассмотрены лишь некоторые из них.

На рисунке 2 показаны эффективности для различных фотоэлектрических технологий, при этом эффективность преобразования энергии неорганических фотоэлементов на основе монокристаллического кремния превышает все остальные [4]. Хотя такая высокая эффективность является многообещающей, это не единственный показатель для определения потенциальной ценности этих технологий [5].

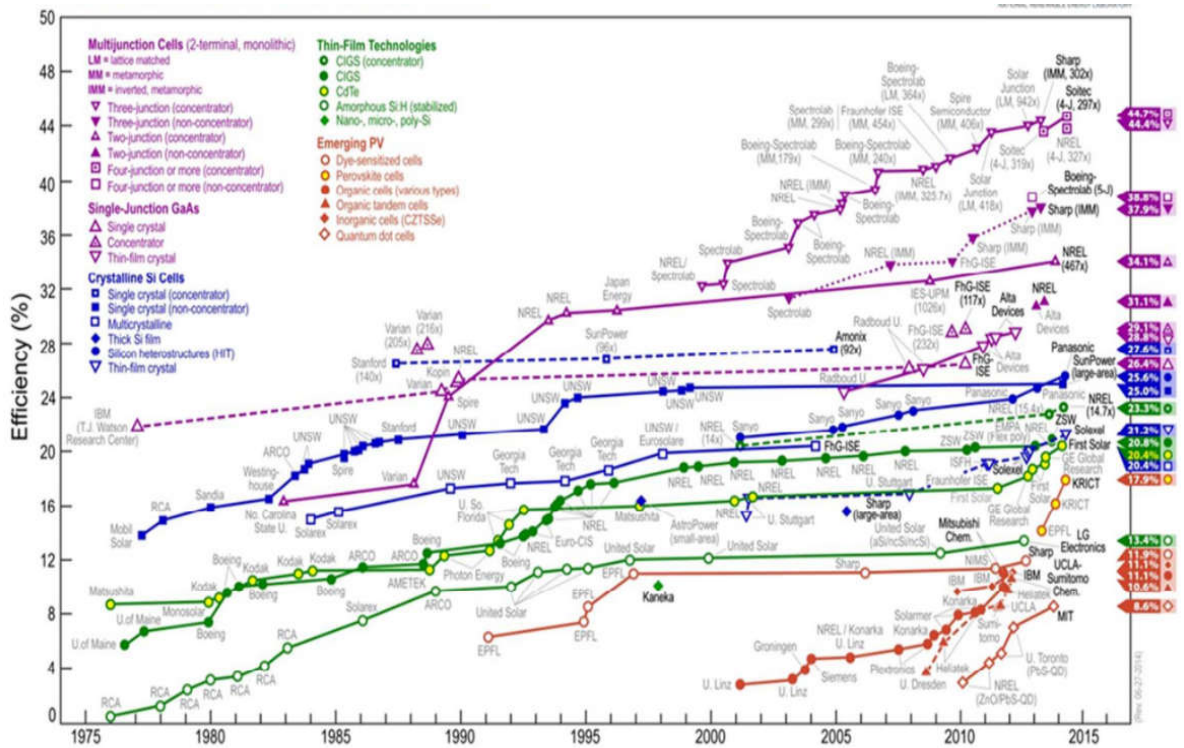


Рисунок 2. Развитие фотовольтаики с 1975 по 2015 год [4].

1.1.1 Фотоэлементы на основе кристаллического кремния

Одними из первых и самыми известными представителями фотоэлектрических устройств являются кремниевые солнечные элементы. Строение типичного кремниевого фотоэлемента показано на Рисунке 3. Первые фотоэлементы на основе кремния появились в 1958 г. [6]. Более 90% мирового рынка фотоэлектрических систем приходится на солнечные элементы на основе кристаллического кремния, что обусловлено несколькими факторами: кремний имеет ширину запрещенной зоны в оптимальных пределах для эффективного преобразования солнечного света, это второй по распространенности материал в земной коре, он нетоксичен и его технология хорошо отработана в химической и полупроводниковой промышленности [7].

Эффективность преобразования энергии кремниевых солнечных элементов в лаборатории достигла рекордного значения в 25% в 1999 году [8, 9], которое оставалось непревзойденным в течение 15 лет. Лишь в 2014 году эффективность выросла до 25,6% [10] и до 26,7% в 2017 году [11]. Помимо высокой эффективности, срок службы таких устройств может достигать рекордных значений до 30 лет, а срок окупаемости доходит до 5 лет [12].

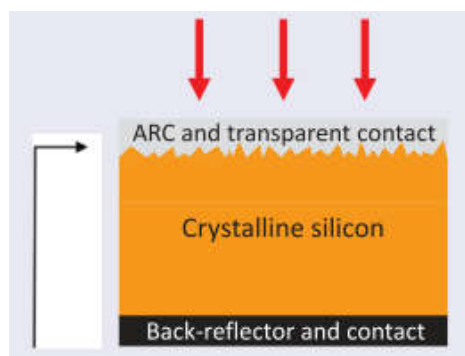


Рисунок 3. Схематичное изображение фотоэлемента на основе кристаллического кремния [7].

Ввиду того, что кремниевые фотоэлементы возникли достаточно давно, причины разрушения и падения эффективности этих устройств хорошо изучены, что позволяет достигать довольно большого срока эксплуатации для коммерческих экземпляров. Но для того, чтобы достигнуть высокой эффективности конверсии солнечного света, нужно обеспечить инертную атмосферу, в которой устройства будут производиться, для предотвращения диффузии кислорода в кристаллическую структуру оксида кремния с последующим сдвигом положения уровня Ферми в сторону зоны проводимости, также требуется высокое качество материалов активных слоев [13].

Постоянное снижение затрат на производство и повышение эффективности кремниевых солнечных элементов будут иметь значение для увеличения доли фотоэлектрической энергии в ближайшие годы. Несмотря на то, что эффективность кремниевых солнечных элементов приближается к пределу, возможности для улучшения все еще существуют и, несомненно, будут реализованы как в лабораторных условиях, так и в промышленных процессах. Однако сложные производственные процессы, состоящие из большого количества стадий и требующие дорогостоящего оборудования, а также сложности с транспортировкой и установкой, ввиду большого размера и веса устройств, приводят к высокой стоимости солнечных панелей на основе кремния.

Еще одно серьезное ограничение для широко использования кремниевых элементов — это достаточно высокая токсичность. Сам кремний не токсичный, но, во-первых, при эксплуатации солнечных батарей в окружающую среду выделяются нанокристаллы, которые могут быть допированы бором или фосфором и впоследствии могут образовывать активные формы кислорода [14], а во-вторых, при изготовлении устройств такого типа используются тяжелые металлы, такие как кадмий, свинец и галлий, что увеличит объемы их выделения в окружающую среду [15].

Большая стоимость, сложная технология производства и относительно высокая токсичность может привести к тому, что преобразование солнечной энергии в электрическую посредством кремниевых панелей окажется неконкурентоспособным по сравнению с ископаемыми источниками энергии.

1.1.2 Перовскиты

Еще одним большим классом фотоэлектрических систем выступают перовскитные солнечные элементы.

Активно перовскитная фотовольтаика начала развиваться относительно недавно. Хотя о первых эффективных перовскитных элементах стало известно только в середине 2012 года, в течение 2013 года наблюдался чрезвычайно быстрый прогресс: к концу года эффективность преобразования энергии составила 16,2%. В начале 2014 года этот показатель увеличился до 17,9% [16]. По данным за 2017 год, эффективность перовскитных устройств достигла уже 22,1%, что составляет достойную конкуренцию кремниевым солнечным элементам [17]. Также появление тонкопленочных технологий обеспечило удешевление и упрощение технологий производства. Например, толщина перовскитных устройств может достигать всего 1 мкм в то время, как для эффективного поглощения света толщина кремниевых устройств должна достигать 200 мкм. Цена производства перовскитных устройств значительно ниже относительно солнечных батарей на основе монокристаллического кремния [18].

Кроме того, этот тип фотоэлементов отличается большим разнообразием подходов к изготовлению и архитектур устройств. Это разнообразие говорит о том, что производительность все еще далека от полной оптимизации, когда как предел эффективности (Шокли-Квиссера) для кремниевых элементов составляет около 30 % и практически достигнут [19].

На рисунке 4 приведена кристаллическая структура октаэдрического перовскита — соединения с формулой ABX_3 , где А и В — катион, а X — анион. В качестве большого катиона обычно выступает ион метиламмония (CH_3NH_3), небольшого катиона В — Pb, а анионом X — ион галогена (обычно I, но также представляют интерес и Cl, и Br).

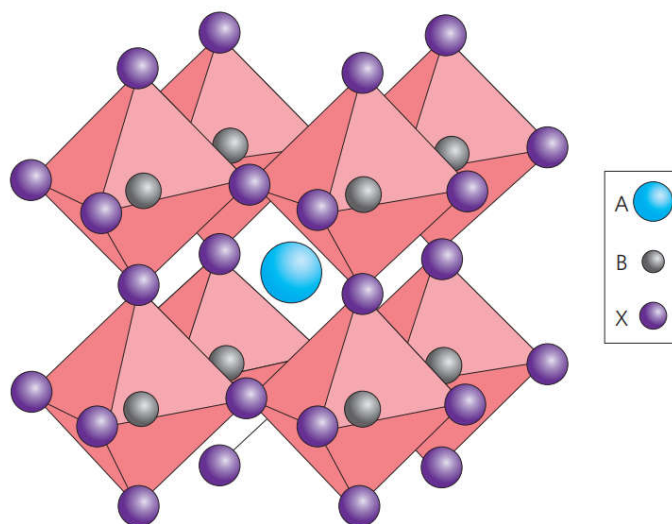


Рисунок 4. Кристаллическая структура перовскита [16].

Ключевые характеристики перовскитов включают простоту изготовления, сильное поглощение солнечного света и низкую скорость рекомбинации носителей. Однако эти устройства чувствительны к воздействию окружающей среды, что приводит к быстрой потере эффективности. Еще одним из негативных аспектов перовскитов является тот факт, что на сегодняшний день свинец используется в качестве основного компонента всех высокоэффективных перовскитных фотоэлементов, что влечёт опасность токсичности при изготовлении, эксплуатации и утилизации устройств. Например, было обнаружено, что такие тяжелые элементы как йод и свинец выделяются из перовскитных устройств в условиях лабораторных испытаний [20]. Кроме того, эти устройства обычно подвергаются разрушению (иногда довольно быстрому) под воздействием влаги и ультрафиолетового излучения [21]. Помимо этого, структура перовскитов такова, что в нее могут мигрировать металлы, используемые в качестве электродов, что окажет влияние на цвет, стабильность и эффективность устройств [22].

Стремительное развитие перовскитов позволило открыть много возможностей и снизить стоимость производства фотоэлементов. В настоящий момент ведутся активные исследования с целью нивелирования недостатков устройств на основе перовскитов.

Существуют и другие способы преобразования солнечной энергии, например посредством солнечных элементов на основе органических полупроводниковых материалов. Органические фотовольтаические ячейки — ещё один тип устройств, который характеризуется высокой эффективностью, значительно более низкой стоимостью и, к тому же, является очень

экологичным. Настоящая работа посвящена органической фотовольтаике, её проблемам и поиску путей их преодоления.

1.2 Органические фотоэлементы

Исследования органических солнечных элементов проводились в течение 30 последних лет, но лишь в последние 10 лет, благодаря быстрому повышению эффективности преобразования энергии, эта область вызвала огромный научный и экономический интерес [4].

Органические солнечные элементы продемонстрировали свой потенциал для создания фотоэлектрических устройств следующего поколения. Технология их производства очень проста по сравнению с другими существующими фотоэлектрическими технологиями, что влечет за собой снижение стоимости производства [23]. Органические полупроводники обладают высокими коэффициентами поглощения, что позволяет использовать очень тонкие пленки, а также наносить их прямо из раствора на любую, в том числе и гибкую, подложку [24].

Органическая фотовольтаика развивается очень стремительно (Рисунок 5). Если первые прототипы устройств имели эффективность преобразования энергии 1 — 3 %, то к 2013 году КПФ устройства составлял уже в районе 12% [25], а к настоящему моменту эффективность лучших органических фотовольтаических ячеек сравнима с эффективностью кремниевых фотоэлементов. Так, на 2024 год эффективность устройств составляет 22,72% [26]. Кроме того, органические фотоэлектрические устройства имеют самый низкий срок окупаемости (~ 0,4 года). Например, для кремниевых элементов он составляет 2,4 года [27].

Несмотря на ряд уникальных преимуществ, органические элементы имеют и определенные недостатки. В частности, одна из главных проблем фотовольтаики — это низкая стабильность морфологии донорно-акцепторного композита, что приводит к сокращению срока эксплуатации. Также эффективность устройств по-прежнему остается ниже, чем у конкурентов. Однако, в литературе имеются данные о том, что срок службы органической ячейки достигает 7 лет, однако ее эффективность составляет всего 6% на протяжении всего срока эксплуатации [28].

Таким образом, перспективной и актуальной задачей в органической фотовольтаике является установление причин низкой стабильности и эффективности устройств и поиск стратегий их преодоления.

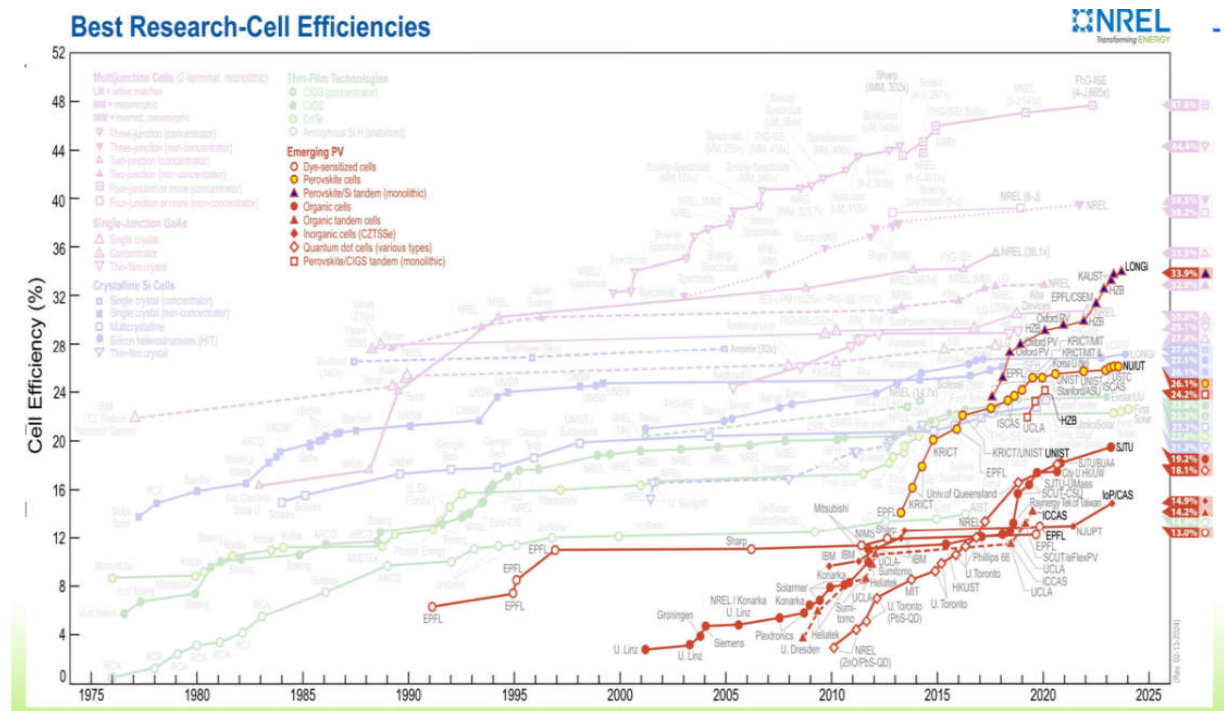


Рисунок 5. Развитие органической фотовольтаики с 1975 по 2015 год [4].

1.2.1 Полупроводниковые материалы

Главным материалом, благодаря которому происходит поглощение света, генерация и переноса заряда на электроды внутри устройства, являются органические полупроводники. Сопряженные полимеры, малые молекулы и производные фуллерена представляют собой три основных класса органических полупроводников, которые широко используются в настоящий момент.

Органические полупроводники обычно хорошо растворимы в органических растворителях, что делает возможным их нанесение прямо из раствора на любые подложки, в том числе и гибкие. В перспективе это полезное свойство может позволить реализовать огромное количество инженерных идей.

Электрические свойства органических полупроводников определяются электронной связью между волновыми функциями p_z для sp^2 -гибридизированных атомов углерода в π -системе. Описать их электронную структуру можно с помощью зонной диаграммы, где верху валентной зоны будет соответствовать уровень высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO), а дну зоны проводимости — уровень низшей свободной молекулярной орбитали (LUMO). Энергетическая щель между зоной проводимости и валентной зоной представляет собой запрещенную зону, которая доминирует в свойствах полупроводника [29].

Ширина запрещенной зоны E_g является одним из ключевых параметров, который необходимо принимать во внимание для определения возможности использования полупроводника в создании эффективного устройства. Как упоминалось выше, E_g определяется разницей между НОМО донорного полупроводника и LUMO акцептора. Подбирать донорно-акцепторную пару нужно таким образом, чтобы ширина запрещенной зоны была оптимальной (от 1,4 эВ до 1,8 эВ). Зонная структура материалов, которые обладают полупроводниковыми свойствами, изображена на Рисунке 6.



Рисунок 6. Зонная структура полупроводника.

Еще одним условием для эффективной работы ячейки является широкий спектр поглощения, поскольку это обеспечит веществу возможность поглощать большее количество фотонов [30]. Большинство органических полупроводников имеет довольно узкий спектр поглощения, поэтому необходимо, чтобы донор и акцептор имели комплементарные спектры поглощения. Также для преодоления этого ограничения разрабатываются методы синтеза соединений, содержащих, как донорные, так и акцепторные группы.

Для создания эффективного устройства необходимо учитывать подвижность носителей заряда в фазе донора и акцептора. Эти подвижности должны быть примерно равны и составлять порядка 10^{-4} - $10^{-5} \frac{\text{см}^2}{\text{В}\cdot\text{с}}$ [31]. Подбор материалов с близкими подвижностями позволяет избежать накопления заряда и обеспечить эффективный перенос зарядов к электродам [32].

Таким образом, органические полупроводниковые материалы обладают уникальными преимуществами перед неорганическими, такими как легкость, гибкость, экологичность,

биоразлагаемость, а также относительная дешевизна в производстве. Но в то же время имеют ограничения, поиск способов преодоления которых — интересная область исследований.

На Рисунке 7 представлены структуры одного из самых первых полимеров, используемых в органической фотовольтаике — это поли(3-гексилтиофен-2,5-диил) (РЗНТ) и стандартного акцептора — производного фуллера PC₆₀BM (или PC₇₀BM — аналог, основан на фуллерене C₇₀).

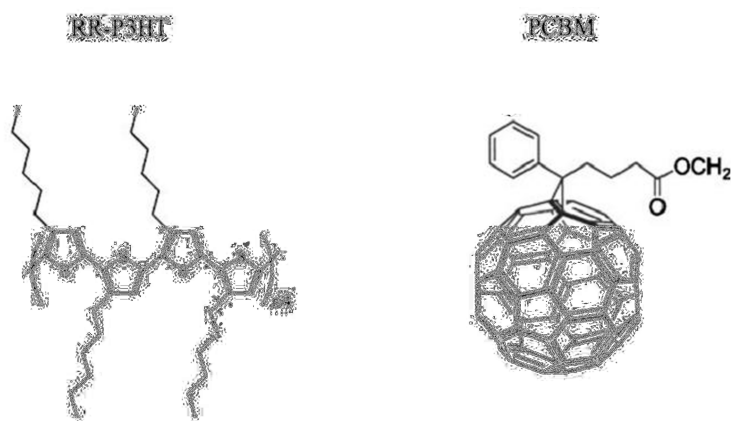


Рисунок 7. Структуры РЗНТ и РСВМ.

В свое время появление огромного количества исследований на композите РЗНТ/РСВМ было вызвано превосходными свойствами и оптимальным сочетанием донора и акцептора [33]. Во-первых, ширина запрещенной зоны равна порядка 1 эВ, во-вторых, полупроводники имеют комплементарный спектр поглощения [34], и в третьих, их значения подвижностей близки: для РСВМ — $10^{-3} \frac{\text{см}^2}{\text{В}\cdot\text{с}}$, а для РЗНТ - $10^{-4} \frac{\text{см}^2}{\text{В}\cdot\text{с}}$ [35]. Спектры оптического поглощения чистых РЗНТ и РСВМ и композита РЗНТ/РСВМ приведены на Рисунке 8.

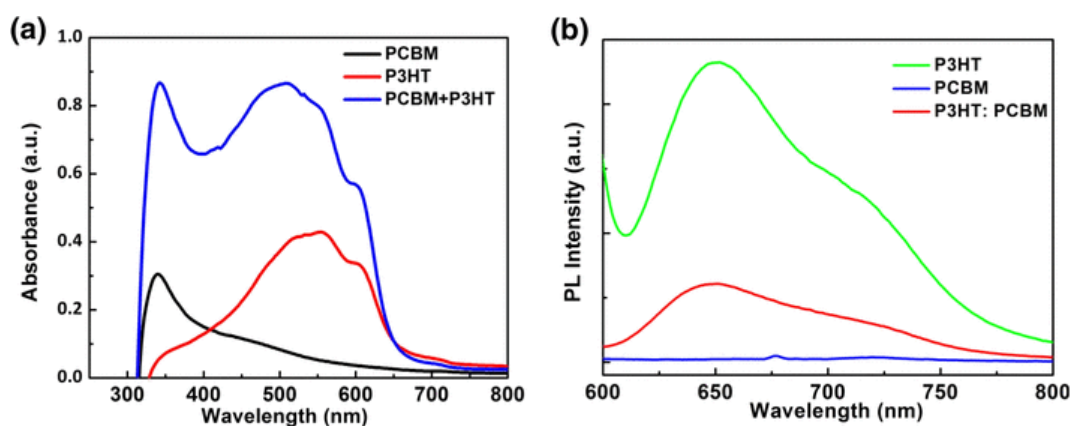


Рисунок 8. (а) Спектр поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах и (б) PL-спектр РЗНТ, РСВМ, РЗНТ/РСВМ [34].

Эффективность устройств с композитом P3НТ/PCBM составляет около 3% [36]. Но, как было сказано выше, область органической фотовольтаики развивается очень быстро, постоянно проводятся поиски новых материалов, в том числе и более производительных полимеров.

Ещё один классический полимер - PCDTBT (поли[N-9''-гептадеканил-2,7-карбазол-алт-5,5-(4,7-ди-2-тиенил-2',1',3'-бензотиадиазол)]), в сочетании с PCBM, демонстрирует эффективности значительно выше. PCDTBT обладает подходящей дырочной подвижностью (порядка $10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{c}}$). Ширина запрещённой зоны в композите PCDTBT/PCBM составляет примерно 1,2 эВ, а эффективность преобразования энергии — 5–6 % [37], Кроме того, PCDTBT имеет возможность светоиндуцированного переноса электронов с высоким квантовым выходом (порядка 100%), а его эффективность поглощения света составляет 90% при толщине слоя 100 нм [38]. Спектр оптического поглощения композита PCDTBT/PCBM и структурная формула PCDTBT представлены на Рисунке 9.

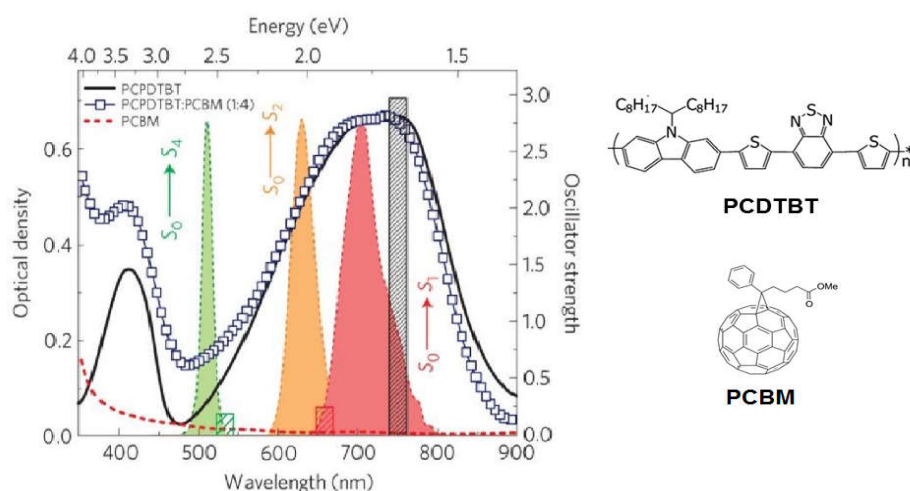


Рисунок 9. (Слева) спектры оптического поглощения чистого PCDTBT, чистого PCBM и композита. (Справа) структурные формулы соединений.

На устройствах на основе этого композита сегодня проводится множество исследований, поскольку его компоненты доступны, имеют невысокую стоимость.

Стандартными акцепторами в органической фотовольтаике являются фуллерен и его производные. Фуллереновые акцепторы препятствуют повышению эффективности устройств по ряду причин. Во-первых, производные фуллерена имеют узкий спектр поглощения (Рисунок 10).

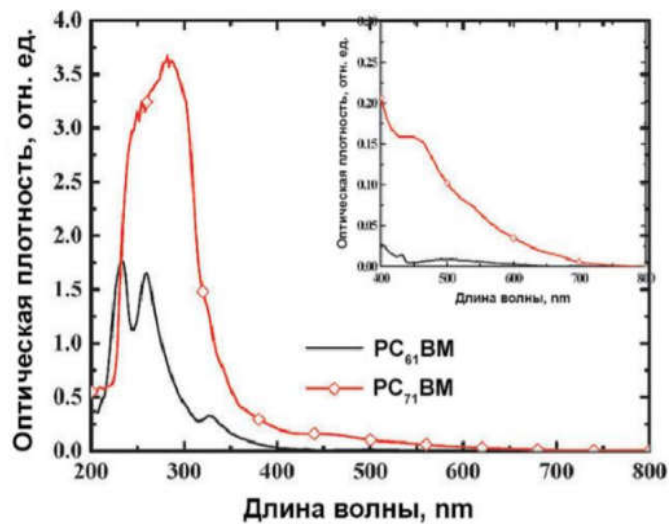


Рисунок 10. Спектры оптического поглощения PC₆₀BM и PC₇₀BM [39].

Во-вторых, полимер-фуллереновые композиты не обладают достаточной стабильностью. Морфология меняется со временем, ухудшая параметры фотоэлектрической ячейки. Еще один недостаток – сравнительно высокая стоимость производства [40]. Совокупность этих ограничений привели к потребности поиска альтернативных акцепторов.

Эффективной заменой фуллереновых производных стали малые молекулы, например Y6, ITIC, IDIC (структурные формулы представлены на Рисунке 11). Эти материалы имеют более широкий спектр поглощения и улучшенные свойства переноса заряда по сравнению с PCBM.

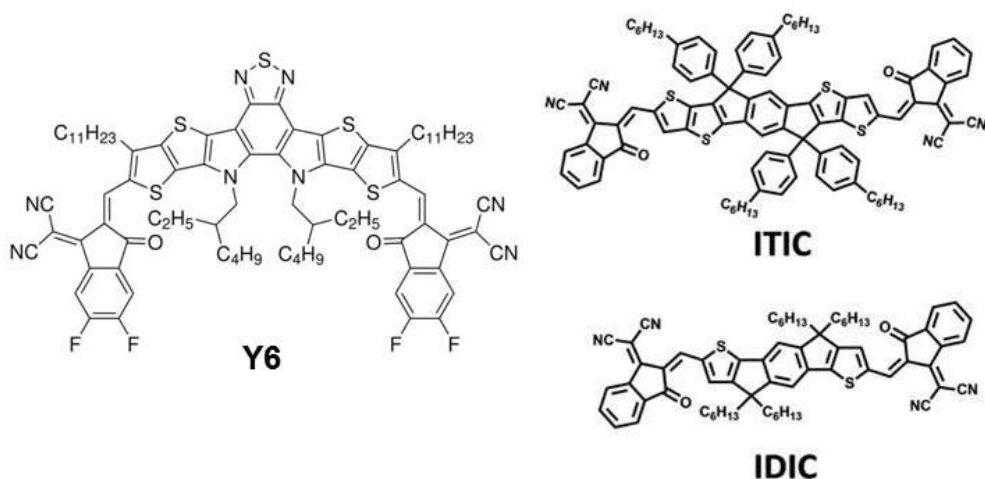


Рисунок 11. Структурные формулы некоторых нефуллереновых акцепторов.

На данный момент, устройства на основе полимера PM6 (PBDB-T-2F – Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl-3-fluoro)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))] и нефуллеренового

акцептора Y6 (BTP-4F – 2,2'-((2Z,2'Z)- ((12,13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-diundecyl-12,13-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e]thieno[2,3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g]thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]indole-2,10-diyl)bis(methanylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile) демонстрируют рекордные значения эффективности (больше 17 %) [41]. Структурные формулы, энергетические уровни PM6 и Y6 и спектры оптического поглощения плёнки композита PM6/Y6 представлены на Рисунке 12.

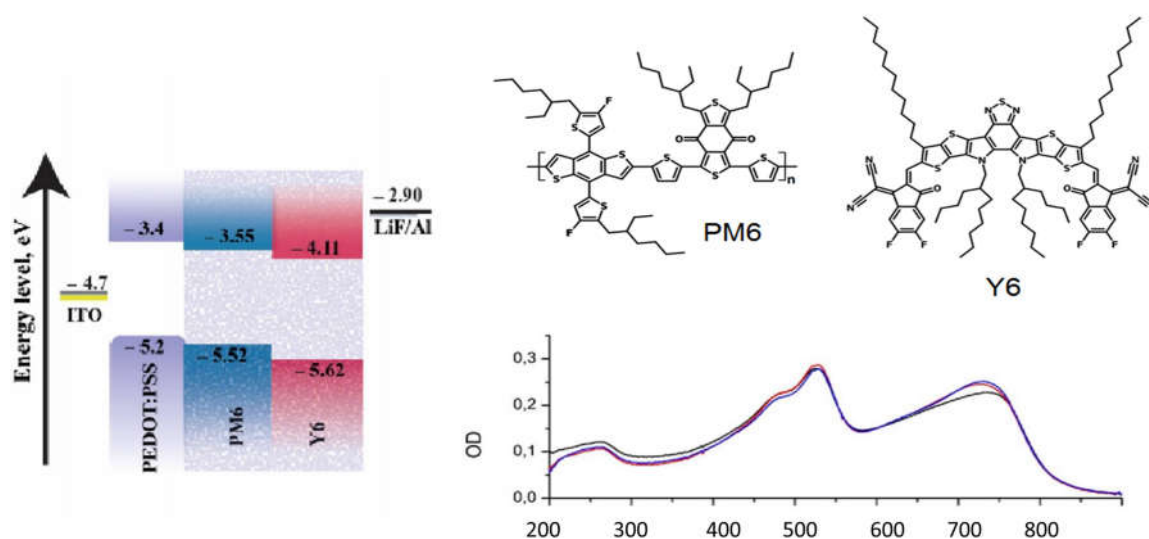


Рисунок 12. (Слева) энергетические уровни PM6 и Y6. (Справа) Спектры оптического поглощения в видимой области тонких плёнок композита PM6/Y6 и структурные формулы соединений.

Как видно из рисунка, композит такого типа обладает равномерным поглощением во всей области от 450 до 900 нм. Уровни энергии молекул донора и акцептора подобраны достаточно хорошо, чтобы обеспечивать эффективное разделение зарядов.

1.2.2 Устройство и принцип работы органических фотоэлементов

На Рисунке 13 приведены фотографии органических фотовольтаических ячеек.

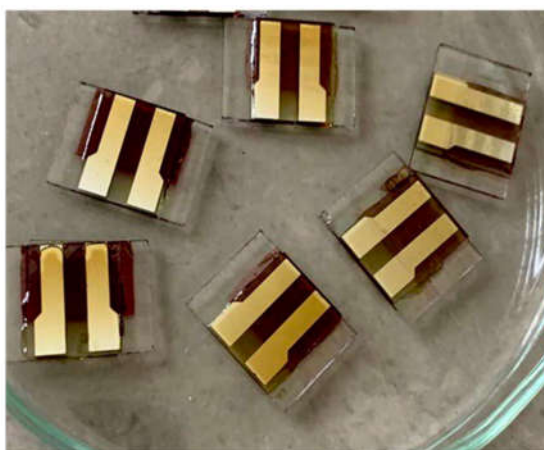


Рисунок 13. Образцы органических фотовольтаических ячеек.

Строение органического фотоэлемента схематично изображено на Рисунке 14.

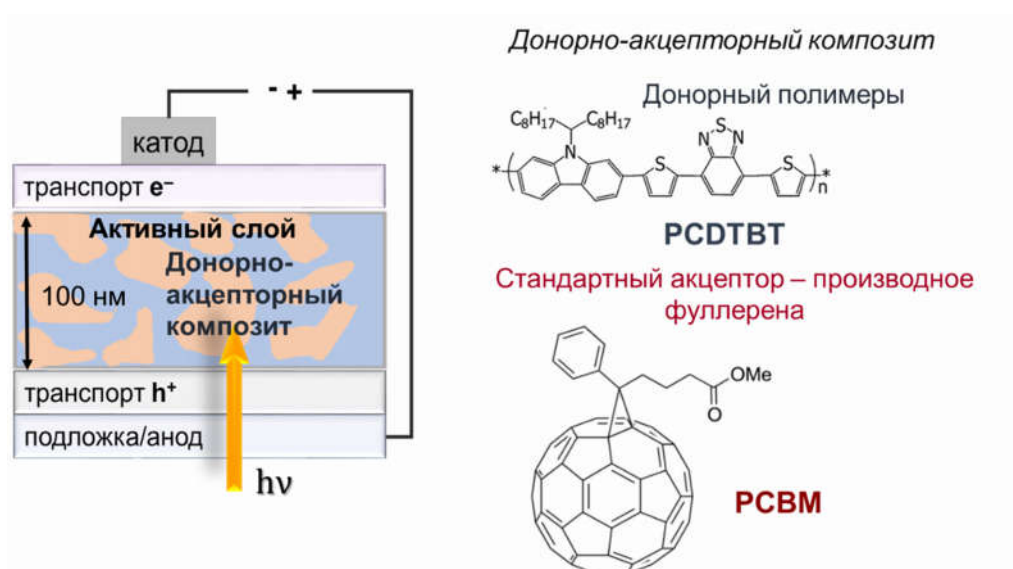


Рисунок 14. Устройство органической фотовольтаической ячейки.

Фотоэлемент содержит, прежде всего, прозрачную подложку, на которой располагаются все дальнейшие слои. Далее на подложку наносится анод (например, смешанный оксид индия-олова или ITO). Затем идет транспортный слой дырок (например PEDOT: PSS). Ключевым и свойство-определяющим слоем в органических фотовольтаических ячейках является активный слой. Именно в нем протекает процесс генерации тока. Обычно в качестве компонентов активного слоя выступают органические полупроводники двух разных типов: проводник p-типа или донор электронов и проводник n-типа или акцептор электронов (например, PCDTBT:PCBM, PM6:Y6 и т.д.). Далее следует слой, проводящий электроны (например, PFN, PDINO, LiF (Рисунок 15)) и электрод (Al, Ag, Au или металлический сплав Филда Bi/In/Sn).

Структурные формулы веществ, которые используются в качестве транспортных слоёв приведены на Рисунке 15.

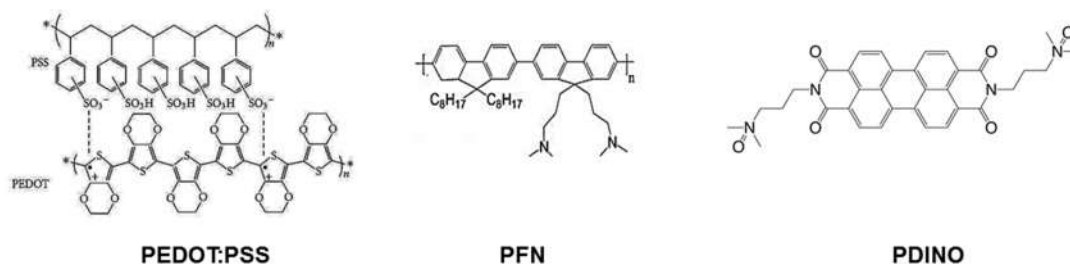


Рисунок 15. Структурные формулы транспортных слоев.

Органические фотоэлементы состоят из последовательных слоёв, каждый из которых важен и обеспечивает работу устройства. Следовательно, сочетая подходящие компоненты, можно создать высокоэффективное и стабильное устройство.

Принцип работы фотовольтаического устройства состоит в том, что при поглощении света в активном слое органической солнечной ячейки происходит генерация пары зарядов (фотоэффект), которая состоит из дырки и электрона, с их последующим расхождением к соответствующим электродам.

При подключении элемента к внешнему источнику питания и его облучении светом, можно зарегистрировать вольтамперную кривую (Рисунок 16).

Работа фотоэлектрического устройства описывается вольтамперными характеристиками.

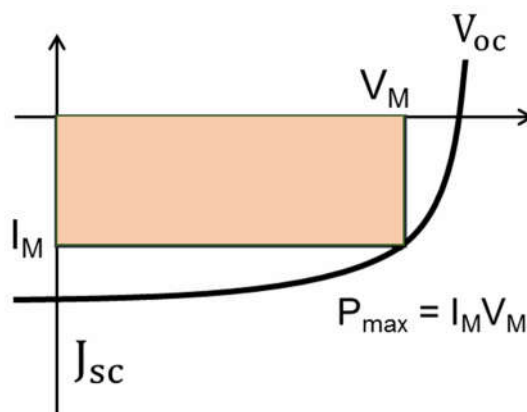


Рисунок 16. Типичная вольтамперная кривая фотоэлемента в координатах J-V. Напряжение холостого хода (V_{oc}) — значение потенциала при токе, равном 0. Ток короткого замыкания (J_{sc}) — значение тока при потенциале, равном 0. Точка максимальной эффективности преобразования мощности $P_{max} = I_M V_M$ [42].

FF (фактор заполнения) — это параметр, который показывает, насколько максимальная мощность фотоэлемента отличается от теоретически возможной мощности. FF определяется, как отношение максимальной мощности к произведению V_{oc} и J_{sc} .

$$FF = \frac{I_M V_M}{J_{sc} V_{oc}} = \frac{P_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (1)$$

Другими словами, FF показывает, насколько вольтамперная характеристика солнечного элемента отклоняется от модельной (диодной, прямоугольной) [43]. Это отклонение происходит ввиду конкуренции между разделением заряда и рекомбинацией [44].

Максимальная электрическая мощность (в расчёте на единицу площади) определяется произведением трех параметров:

$$P_{max} = FF V_{oc} J_{sc} \quad (2)$$

Эффективность преобразования энергии (PCE — power conversion efficiency) при освещении солнечным светом интенсивностью 100 мВт/см^2 рассчитывается по формуле:

$$PCE(\%) = \frac{FF V_{oc} J_{sc}}{100 \text{ мВт/см}^2} \quad (3)$$

Например, если плотность тока короткого замыкания равна $12,70 \text{ мА/см}^2$, напряжение холостого хода $0,857 \text{ В}$, а фактор заполнения — $37,8\%$, то при освещении светом в 100 мВт/см^2 , эффективность преобразования составит около 4% [45].

Генерация зарядов в активном слое происходит по следующему пути:

- Пусть молекула донора поглощает квант света (донорный компонент имеет более широкий спектр поглощения). Электрон с НОМО донора переходит на LUMO донора, вследствие чего образуется электронно-возбужденное состояние, называемое экситоном (Рисунок 17а);
- Если экситон за время жизни достигает границы раздела фаз, то на границе донор/акцептор электрон переходит на LUMO акцептора, образуя состояние с переносом заряда (Рисунок 17б). В противном случае экситон гибнет в фазе, в которой был рожден;
- Далее может произойти диссоциация на свободные заряды, диффузия к соответствующим электродам и экстракция зарядов на электродах (Рисунок 17в). В противном случае может произойти геминальная рекомбинация состояния с переносом заряда в основное состояние [46].

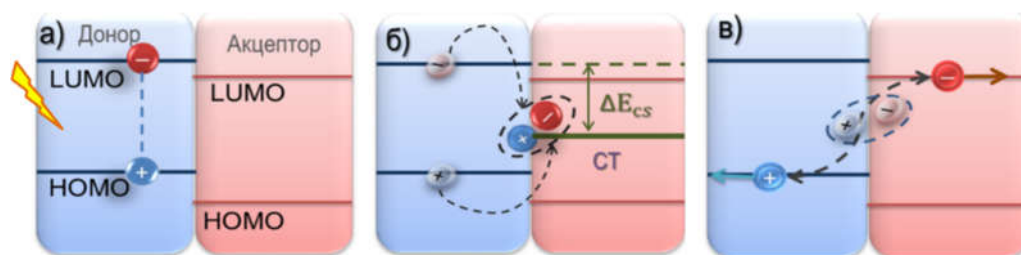


Рисунок 17. Схема генерации и разделения фотоиндуцированного заряда.

У органических полупроводников в чистом виде наблюдается низкая эффективность генерации свободных зарядов при поглощении кванта света. Происходит это по причине того, что низшими возбужденными электронными состояниями в органических полупроводниках является экситон. Экситон может дрейфовать по фазе, в которой он возник, в течение 1 пс. Если экситон успевает за время жизни добраться до границы раздела фаз, может произойти перенос заряда и тогда образуется состояние с переносом заряда. Это состояние представляет собой пару положительного и отрицательного поляронов, которая располагается на гетеропереходе, и связана кулоновским и магнитным взаимодействиями. Для генерации свободных зарядов необходима энергия на преодоление кулоновского притяжения в состоянии с переносом заряда, тогда произойдет расхождение поляронов по соответствующим фазам и образование свободных поляронов. Также на этом этапе может произойти геминальная рекомбинация состояния с переносом заряда в исходное состояние, вследствие чего происходят потери мощности конечного устройства [47].

Энергетическая диаграмма типичной органической фотовольтаической ячейки показана на Рисунке 18.

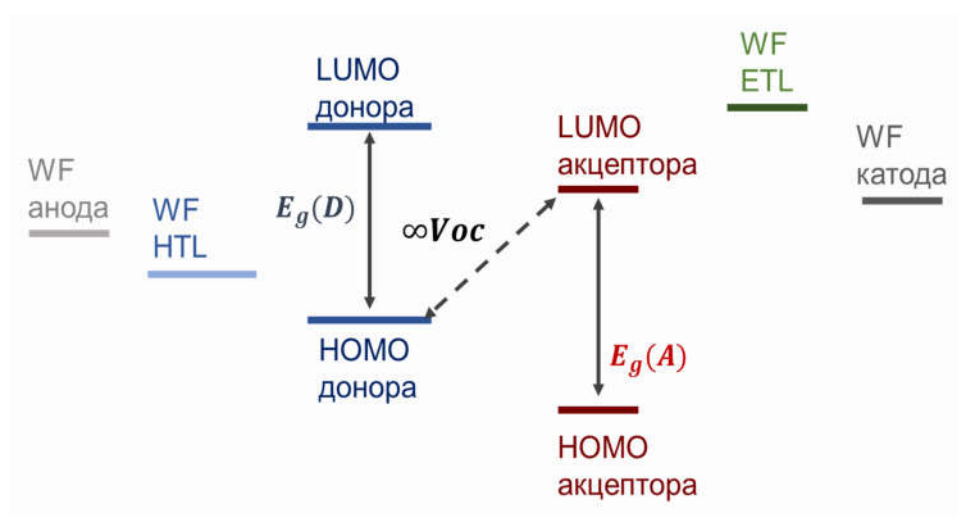


Рисунок 18. Энергетическая диаграмма стандартного органического солнечного элемента. LUMO — низшая свободная молекулярная орбиталь, HOMO — высшая занятая молекулярная орбиталь, WF — работа выхода, HTL — слой, проводящий дырки, ETL — слой, проводящий электроны.

Поскольку PCE зависит от V_{oc} , J_{sc} и FF , эффективность фотоэлемента можно увеличить путем улучшения этих характеристик. J_{sc} можно увеличить расширением спектра поглощения фотоактивного слоя в видимой области, поскольку эта характеристика зависит от количества поглощённых фотонов. Напряжение холостого хода связано с шириной запрещенной зоны, поэтому его можно увеличить путем подбора акцептора с большей энергией LUMO или донора с меньшей энергией HOMO. А также напряжение холостого хода может быть улучшено путем оптимизации морфологии за счет уменьшения рекомбинационных потерь, но только до предела, ограниченного их LUMO и HOMO [48]. Уменьшение FF могут вызывать такие факторы, как сопротивление на контакте органического слоя и металлического катода, примеси в органических компонентах. На фактор заполнения также влияют структура пленки активного слоя и ее однородность.

1.2.3 Морфология активного слоя

По способу нанесения фотоактивного слоя, фотовольтаические ячейки можно разделить на два основных типа: планарные и с объемным гетеропереходом. Исторически первыми появились ячейки с планарным гетеропереходом. Тогда, в 80-х годах был изготовлен фотоэлектрический элемент из фталоцианина меди и производного перилентетракарбоновой кислоты. Эффективность преобразования энергии такого устройства составила около 1% [49].

В органических фотоэлементах разделение заряда происходит только на границе донора и акцептора. Светоиндуцированные экситоны за время жизни могут перенестись на расстояние 10 нм (подробнее светоиндуцированные процессы в донорно-акцепторных композитах будут рассмотрены в разделе 1.3 Литературного обзора). Толщина фотоактивного слоя в органических фотоэлементах составляет 100-300 нм. Вклад в фототок могут дать только фотоны, поглощенные вблизи плоскости гетероперехода [50]. Это означает, что в случае планарного гетероперехода почти все экситоны будут гибнуть в одной фазе. Менее 10% поглощённых фотонов будут давать вклад в фототок. По этой причине в устройствах с двухслойным гетеропереходом наблюдается неэффективная генерация и малая степень разделения зарядов, вследствие чего эти устройства имели довольно низкий КПД.

Значительный прогресс произошел в 1995 году, когда был разработан активный слой с объемным гетеропереходом [51]. В 2011 году было разработано устройство на основе композита PCDTBT/PC₇₁BM с объемным гетеропереходом, эффективность которого достигла

8% [52]. Схема транспорта зарядов в случае планарного и объемного гетеропереходов представлена на Рисунке 19.

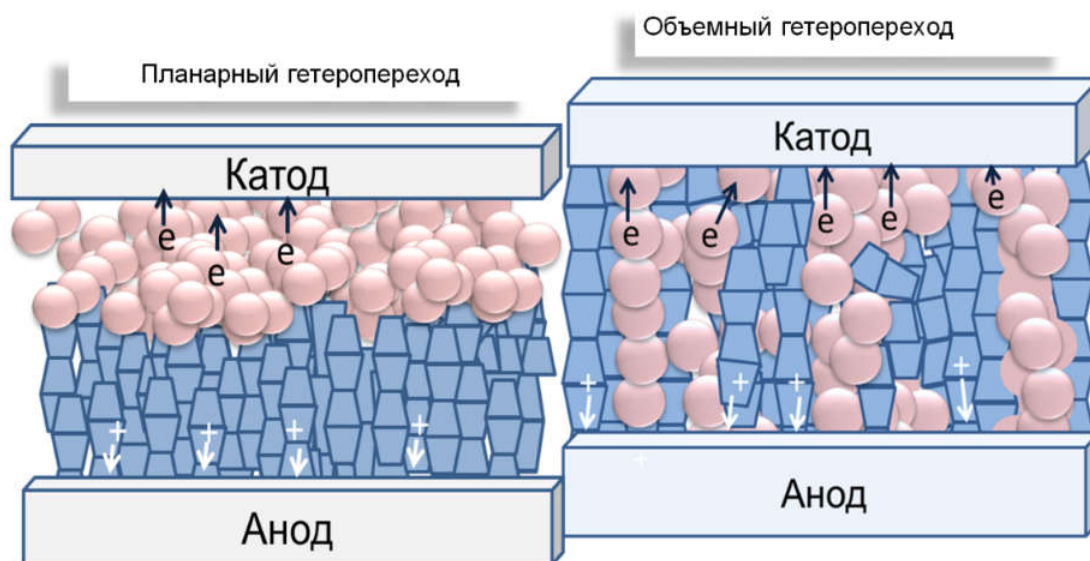


Рисунок 19. Схема транспорта зарядов в случае планарного и объёмного гетероперехода.

Объемный гетеропереход — наиболее оптимальная морфология для фотовольтаических ячеек, т.к. в устройстве с объемным гетеропереходом смешиваются донорный полимер и акцепторный материал, что приводит к образованию взаимосвязанных доменов. Как уже отмечалось, толщина активного слоя в случае органических фотоэлементов должна составлять порядка 100-300 нм для поглощения большинства фотонов падающего света. Активный слой с объемным гетеропереходом характеризуется наличием фаз, при таком его строении фотовозбужденные экситоны с большей вероятностью смогут достигнуть границы, избежав рекомбинации. Соответственно, необходимо подбирать донор и акцептор такие, что в образованном ими композите размер фаз был небольшим, порядка длины диффузии экситона, при одновременном обеспечении связности фаз. На сегодняшний день совершаются попытки создать упорядоченную структуру морфологии композита, где транспорт заряда был бы более целенаправленный (Рисунок 20).

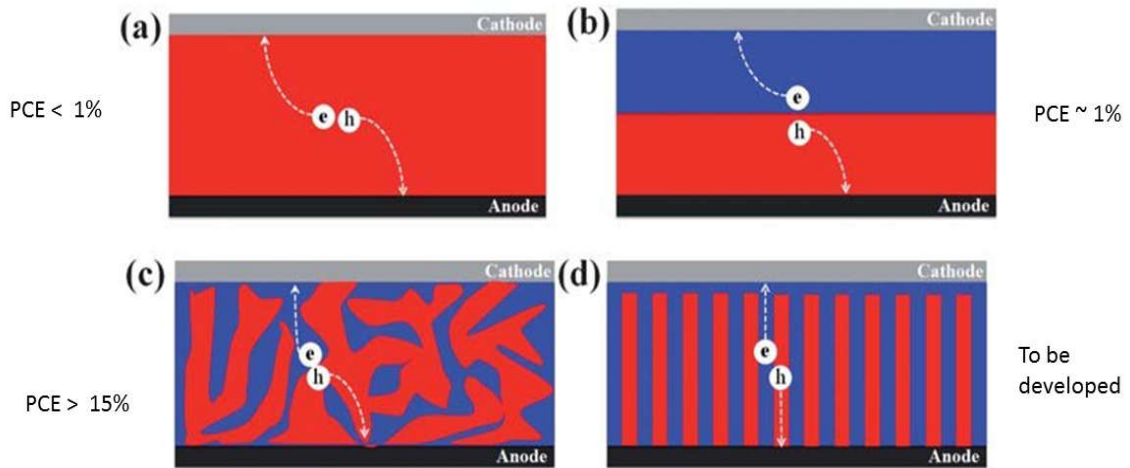


Рисунок 20. Эволюция архитектуры активного слоя в фотовольтаических ячейках: (а) генерация заряда происходит в одном полупроводниковом материале, (б) планарный гетеропереход (с) объемный гетеропереход (д) «псевдо-планарный» гетеропереход [54].

Можно отметить еще одно преимущество объемного гетероперехода. Для изготовления устройств с этой морфологией обычно используются высокорастворимые в органических растворителях материалы, а активный слой наносится прямо из раствора, что делает возможным использование жидкостных принтеров и позволяет сократить затраты на производство устройств.

Несмотря на все преимущества объемного гетероперехода, такая морфология является слабоконтролируемой. Для объемного гетероперехода могут быть характерны слишком большие размеры фаз, в которых разделение и транспорт зарядов будут происходить плохо или фаза каждого компонента не будет непрерывной в толщине активного слоя, что приведет к появлению изолированных от нужного электрода областей композита. Еще одним неудобством является необходимость подбирать компоненты близкие по растворимости. Это приводит к сложной кинетике процессов, происходящих в пленке во время использования устройства [54]. Также с течением времени происходят процессы изменения размеров фаз, эффективность процессов светоиндуцированного разделения заряда падает, что приводит к уменьшению эффективности устройства в конечном итоге. Это происходит, потому что, объемный гетеропереход термодинамически нестабилен [56]. Возникает необходимость найти способы оптимизировать морфологию активного слоя.

В активном слое с объемным гетеропереходом существуют фазы донора, фазы акцептора. На границе происходит диссоциация экситона, после чего заряды по чистой фазе донора и акцептора отправляются к соответствующим электродам. Между неподходящими материалами может возникать либо чрезмерная самоагрегация, либо, наоборот, слишком хорошая смешиваемость. Это приводит к затруднению диффузии носителей заряда к

соответствующим электродам, что, в свою очередь усиливает негеминальную рекомбинацию [57, 58]. На Рисунке 21 продемонстрированы возможные морфологические проблемы.

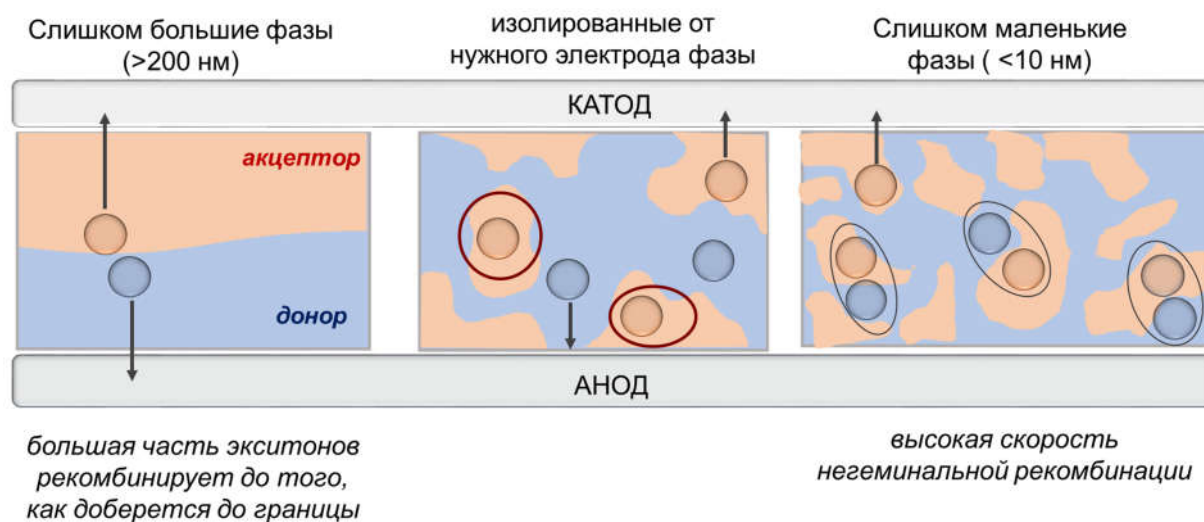


Рисунок 21. Схематичное изображение объемного гетероперехода (слева) со слишком большим размером фаз, (посередине) с наличием больших изолированных фаз, (справа) с слишком маленьким размером фаз (меньше длины диффузии экситона).

Композит с удачной морфологией должен содержать высокую степень межфазных контактов донора и акцептора, сохраняя при этом чистые домены для достижения высокой подвижности и во избежание рекомбинации, поскольку слишком маленький размер фаз приводит к уменьшению проводимости при прохождении зарядов к электродам.

Для получения хорошей морфологии необходимо принять во внимание требования к растворителю:

- Растворимость донора и акцептора должна быть высокой и близкой к равной.
- Растворитель не должен испаряться слишком быстро, поскольку это приводит к необратимому изменению толщины активного слоя и его морфологии.
- Растворитель не должен испаряться слишком медленно, поскольку это приводит к образованию крупных доменов донора и акцептора.
- Растворитель сам по себе должен быть стабильным.

На эффективность преобразования энергии оказывает влияние упорядоченность полимера. Чем полимер более упорядочен, тем он более кристалличен, и тем легче зарядам двигаться в его фазе. Подтверждающие это эксперименты описаны в работе [59], вольтамперные характеристики приведены на Рисунке 22. Измеренные фотовольтаические характеристики устройств на основе композита с полимерами высокой региорегулярности RR-P3HT/PCBM и низкой региорегулярности RRa-P3HT/PCBM показали, что кристалличность

оказывает влияние на перенос носителей заряда. В случае с регулярным полимером RR-P3HT перенос заряда происходил быстрее и более сбалансированно, в то время как в случае с RRa-P3HT был медленным и дисперсионным. Однако увеличение порядка и подвижности носителей заряда в пленках P3HT с использованием полимеров с очень высокой региорегулярностью не помогло значительно повысить его эффективность в устройствах.

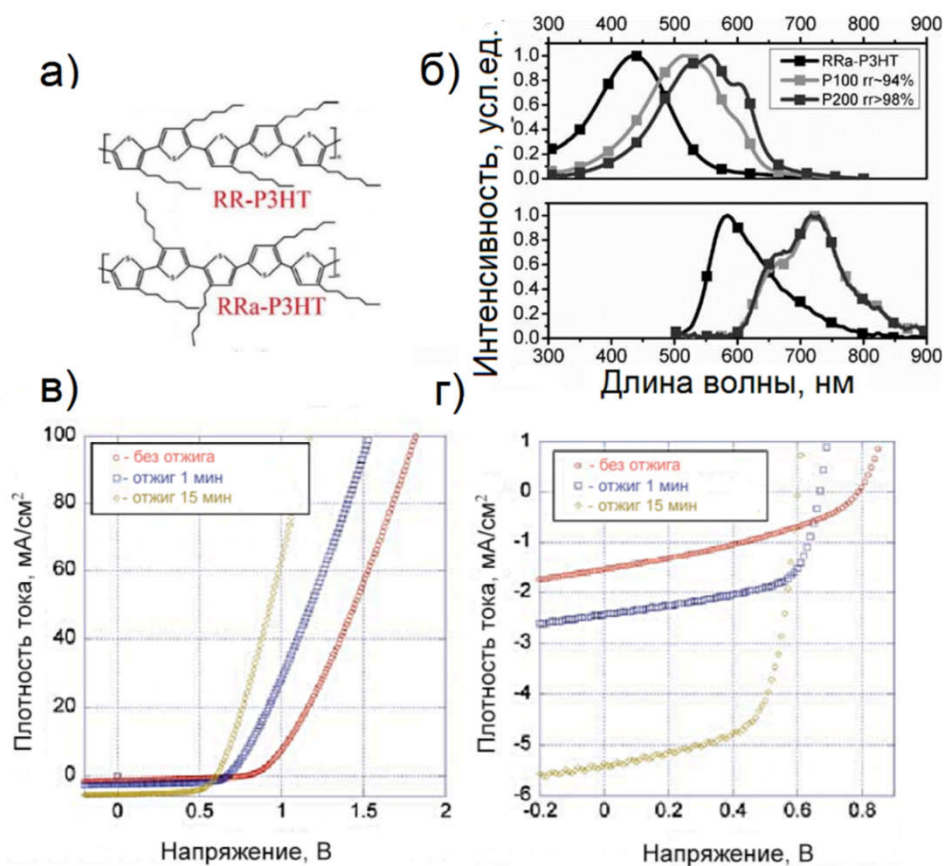


Рисунок 22. Структурные формулы RR-P3HT и RRa-P3HT (а), спектры оптического поглощения в видимой области и фотолюминесценции RRa-P3HT в сравнении с RR-P3HT средней региорегулярности и высокой региорегулярности. (спектры взяты из работы [[59]]) (б), вольтамперные кривые фотоэлементов с P3HT/PCBM с разным временем отжига активного слоя в различных масштабах (данные взяты из работы [60]).

Известно, что увеличить степень кристалличности некоторых полимеров можно с помощью термического отжига. В работе [60] описаны эксперименты по влиянию термического отжига активного слоя P3HT/PCBM на вольтамперные характеристики фотоэлемента. С использованием термического отжига PCE был заметно увеличен. Об увеличении степени кристалличности, в случае с P3HT, можно судить по смещению максимума поглощения пленки с 500 до 530 нм.

Термический отжиг подходит не всем полимерам. Альтернативным путем повышения степени кристалличности является отжиг в парах растворителя (solvent vapour annealing). Этот

метод заключается в выдерживании активного слоя определенное время в парах выбранного растворителя после нанесения. В работе [62] показано, что отжиг в парах растворителя помогает увеличить эффективность преобразования энергии по сравнению с термическим отжигом.

Еще один способ улучшить морфологию — введение в активную среду материал с определенными свойствами. Классификация добавок к органическим композитам представлена на Рисунке 23.

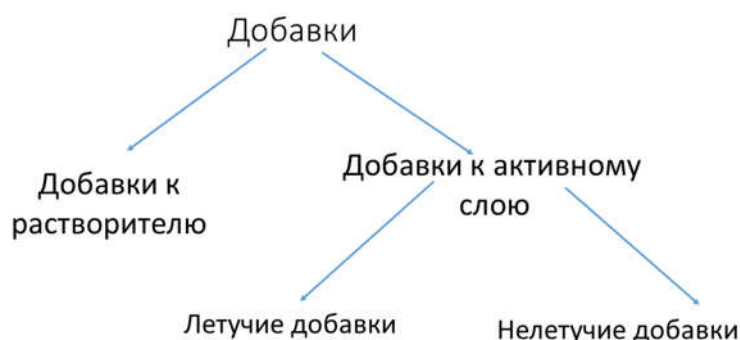


Рисунок 23. Типы стабилизирующих добавок.

Первый вариант — добавить к растворителю несколько процентов другого растворителя, обычно более высококипящего. Принцип действия приведен на Рисунке 24.

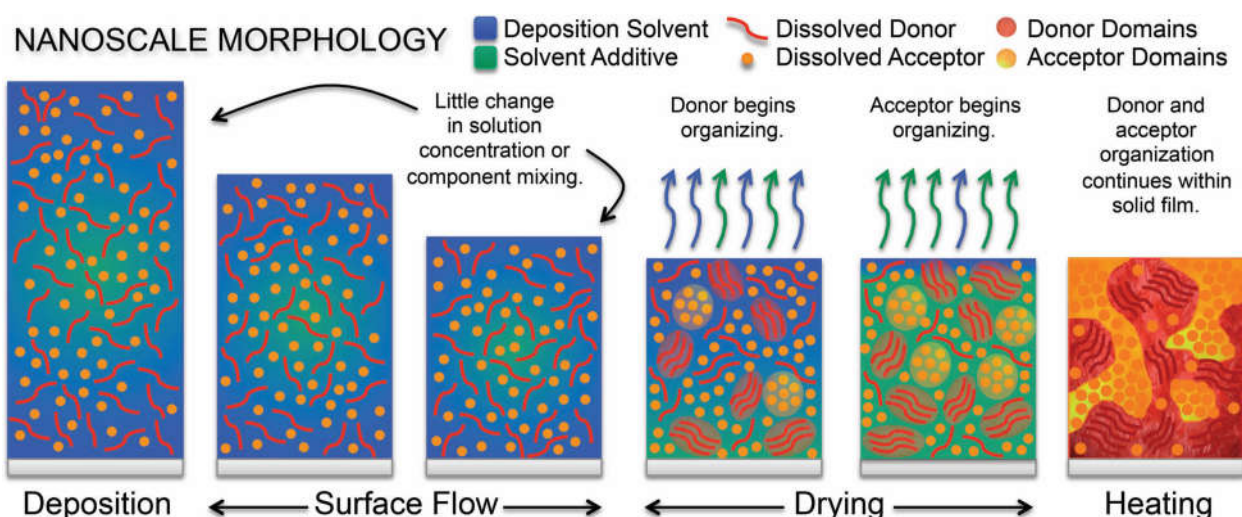


Рисунок 24. Этапы действия добавки к растворителю [62].

Влияние добавки к растворителю объясняется тем, что более высококипящий растворитель растворяет один из компонентов лучше, чем второй. В работе [63] приводятся

данные по увеличению V_{oc} и J_{sc} для системы PCDTBT/PC₇₀BM с помощью введения нескольких массовых процентов более низкокипящей добавки. Несмотря на то, что имеются примеры успешного применения метода добавок к растворителю, правила выбора добавки и основного растворителя еще не установлены. В работе [64] исследовалась та же самая добавка к растворителю — DIO, но уже на другой композит — PM6:Y6, что привело к увеличению КПД с 14% до 15%. Причины улучшения КПД заключаются в том, что DIO улучшает смешивание компонентов, что ингибирует процессы фотоокисления (Рисунок 25).

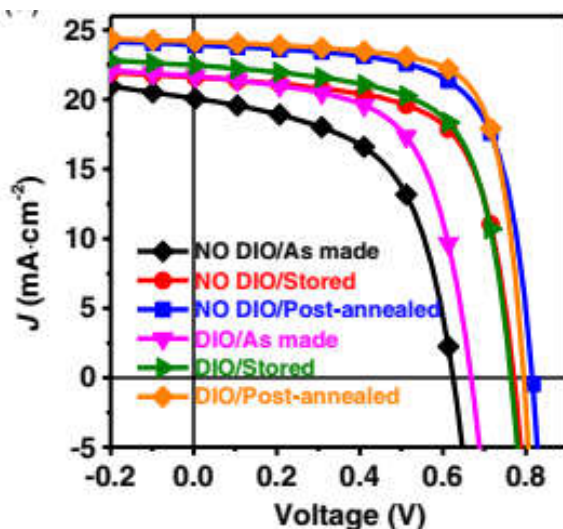


Рисунок 25. Вольтамперные кривые устройств на основе композита PM6/Y6 с добавкой к растворителю (DIO) и без неё [64].

С морфологической деградацией можно бороться путем введения добавки с определенными свойствами в активную среду. Существует два типа добавок к композиту: те, что остаются в пленке навсегда (нелетучие) и те, которые испаряются, например, в результате отжига (летучие).

В работе [65] сообщается о том, что введение летучей твердой добавки в композит PM6/Y6 привело к улучшению всех характеристик ячейки, в частности, КПД вырос с 16% до 18,85%. Структурные формулы этих добавок показаны на Рисунке 26.

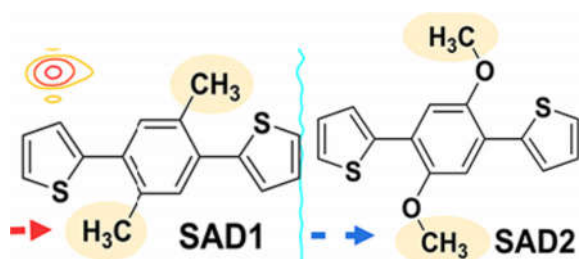


Рисунок 26. Структурные формулы летучих твердых добавок [66].

В работах [67, 68] также приведены результаты успешных исследований влияния различных добавок на композит РМ6/У6 и достигнут самый высокий КПД 22,72% [69]. Летучие твердые добавки способны положительно повлиять на морфологии композита РМ6/У6 и, следовательно, на эффективность устройств, по причине того, что они склеивают молекулы У6 в агрегаты оптимального размера, улучшают оптическое поглощение и увеличивают кристалличность решетки.

Еще один путь — введения в активную среду высокостабильной нелетучей добавки. Перспективным примером такого материала являются одностенные и многостенные ковалентно функционализированные углеродные нанотрубки (Рисунок 27).

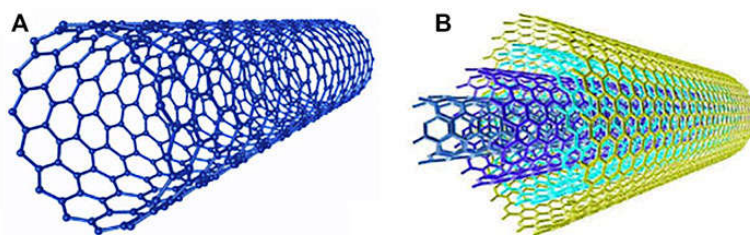


Рисунок 27. А – одностенная углеродная нанотрубка, В – многостенная углеродная нанотрубка.

Морфологию можно тонко настраивать, творческим путём: послойно нанести донор и акцептор из ортогональных растворителей (Рисунок 28). Такой гетеропереход называется «псевдо-планарный» гетеропереход с последовательной послойной обработкой. Таким образом получается высокоупорядоченная морфология, которая решает проблему рекомбинации зарядов вблизи электродов и, в то же время, обеспечивает оптимальный размер фаз для диссоциации экситонов [70]. Более того, гетероструктуры такого типа близки к термодинамически стабильному состоянию, что способствует повышению долгосрочной стабильности устройств.

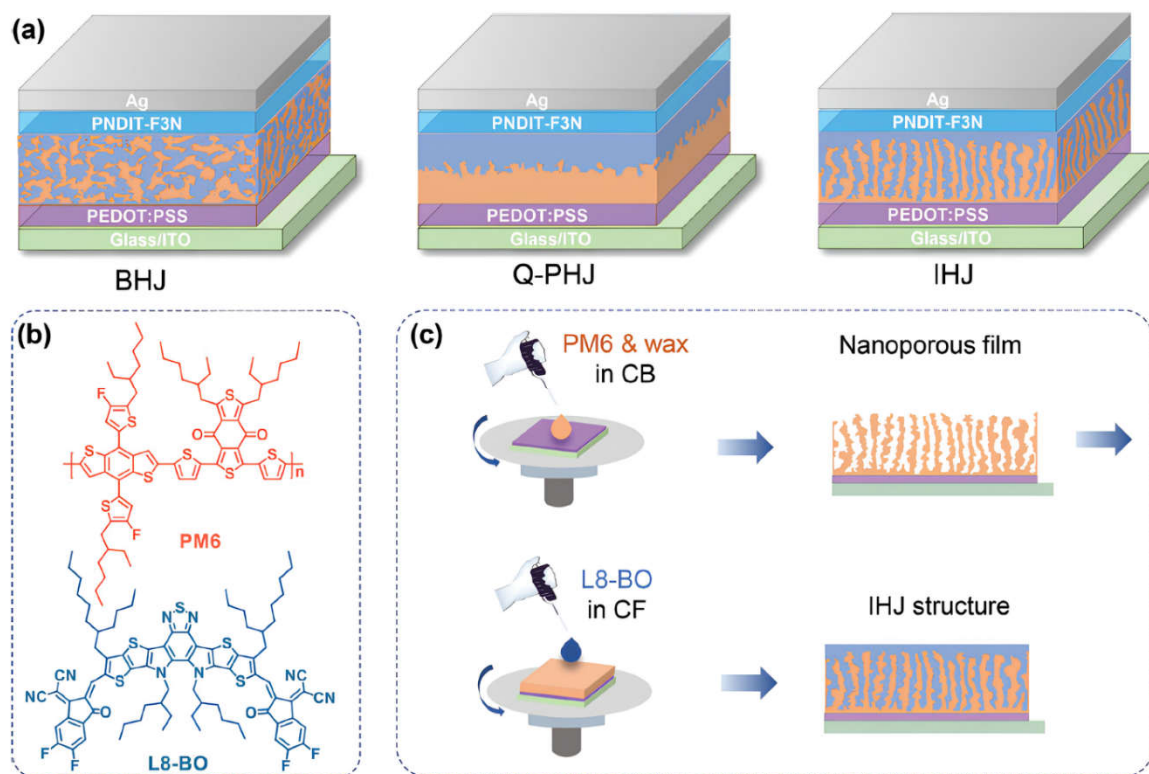


Рисунок 28. (а) Объёмный, планарный и псевдо-планарный гетеропереходы, (б) структурные формулы компонентов композита (с) Пример изготовления псевдо-планарного гетероперехода [70].

1.2.4 Деградация органических фотоэлементов

В последние годы многие исследования были сосредоточены на повышении эффективности преобразования энергии в органических фотоэлементах, с использованием таких стратегий, как разработка высокоэффективных донорных и акцепторных материалов [71], использование тройного композита [72], использование тандемной структуры устройства [73] и оптимизация процесса изготовления. Но, несмотря на значительный прогресс в достижении сравнимой с неорганическими аналогами эффективности, основным препятствием для коммерческого использования органических фотоэлементов является низкая стабильность устройств.

Наряду с морфологической деградацией, фотодеградация является острой проблемой для современной фотовольтаики, поскольку эти эффекты мешают практической реализации органических фотоэлектрических устройств [74].

На настоящий момент проводятся масштабные исследования по поиску действенной стратегии повышения стабильности органических материалов. В некоторых исследованиях

сообщается об очень стабильных образцах. Существуют работы, в которых предсказывается срок службы ячеек, приближающийся к 10 годам, однако их КПД не так уж высок, в районе 10% [75].

Для дальнейшего повышения надежности и коммерческой конкурентоспособности устройств, необходимо понимание механизмов деградации.

К факторам, приводящим к нестабильности фотоэлементов, относятся кислород, вода, воздействие света, термическое воздействие, нестабильная морфология, диффузия металлов, используемых в качестве электрода, в активный слой, а также механические воздействия [76].

Органические фотоэлементы — очень сложные устройства и могут деградировать даже в отсутствии влияния внешних факторов. Наличие процессов деградации в этом случае связано с тем, что структура активного слоя не упорядочена и, как уже было отмечено выше, термодинамически невыгодна. Это значит, что в устройствах со временем происходит изменение донорно-акцепторных фаз (изменение морфологии), что сказывается на эффективности процесса светоиндуцированного разделения зарядов, а также миграция транспортного слоя или металла электрода в активную среду [77]. В то же самое время объемный гетеропереход — самая оптимальная морфология на данный момент. Объемный гетеропереход обеспечивает наиболее эффективный процесс диссоциации экситонов и переноса носителей заряда, одновременно ограничивая рекомбинацию зарядов [78]. Но, ввиду своей неустойчивости, такая морфология будет стремиться прийти к равновесию, вызвав изменения в активном слое [79]. На Рисунке 29 показано, как размер доменов донора и акцептора влияет на ток короткого замыкания.

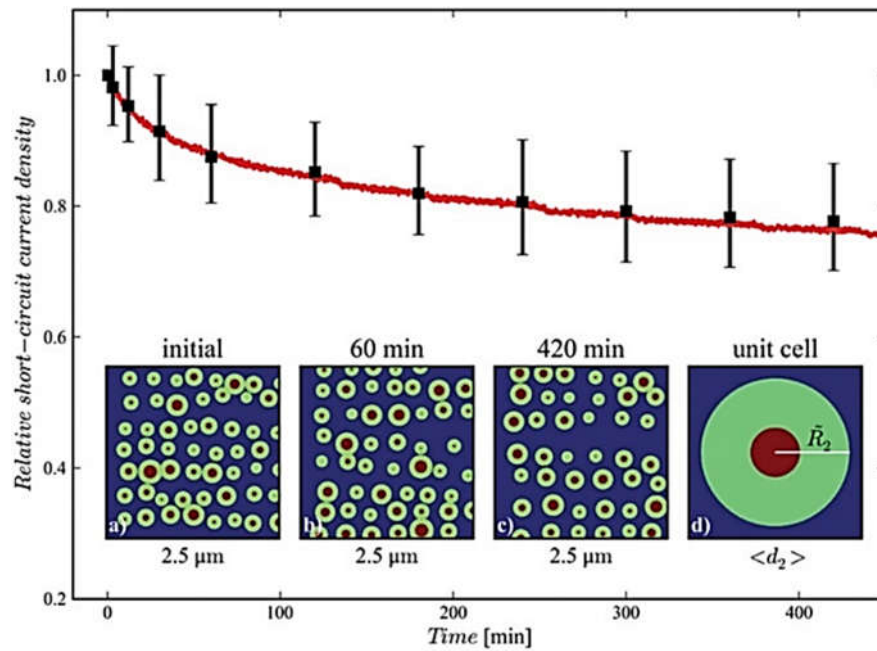


Рисунок 29. Падение тока короткого замыкания с учетом эволюции морфологии донора и акцептора в активном слое от небольших доменов к более крупным [79].

Миграция молекул донора и акцептора, вызывающая изменение размера фаз, обычно крайне неблагоприятно влияет на светоиндуцированные процессы генерации, разделения, переноса и экстракции зарядов в активном слое [80].

Транспортные слои и электроды также могут быть подвижными, что является причиной их нестабильности. Например, широко используемый дырочно-проводящий слой PEDOT:PSS может проникать в активный слой [81]. Такая диффузия может приводить к изменению энергетических уровней слоёв, что влечет за собой возникновение энергетических ловушек, в которые попадают носители заряда, что приводит к снижению подвижности в одной из фаз и дисбалансу зарядов [82].

Поскольку для работы фотоэлемента необходимо облучение светом, остро встаёт проблема фотодеградации. Фотодеградация является неизбежным препятствием для создания по-настоящему стабильных устройств [83]. В активном слое как донорные, так и акцепторные компоненты могут подвергаться этому процессу при освещении [84]. Воздействие света приводит к образованию синглетного кислорода, который вызывает деградацию полимерных цепей и последующей потере подвижности носителей заряда в них [85]. Фотоокисление фуллеренов может вызвать полимеризацию молекул фуллерена [86]. На Рисунке 30 продемонстрировано как фотоокисление производного фуллерена снижает подвижность в фазе PCBM за счет возникновения энергетических ловушек.

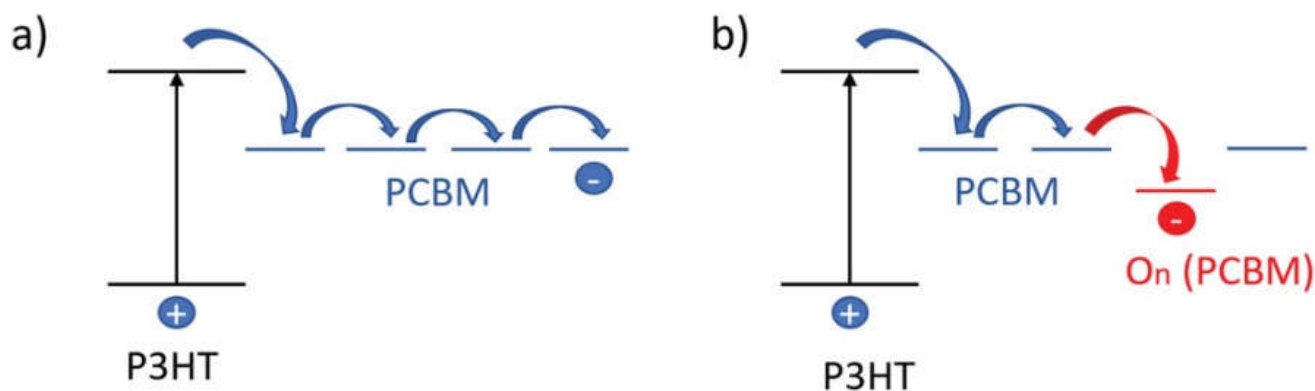


Рисунок 30. Демонстрация переноса заряда в а) свежей пленке P3HT/PCBM и б) пленке P3HT:PCBM, подвергшейся фотодеградации (On(PCBM) — интермедиат, в котором окислению подверглась фуллереновая структура, а не функциональная группа) [90].

Таким образом, фотодеградация приводит к изменениям структуры доноров и акцепторов, что, в свою очередь, влечет за собой уменьшение способности поглощать свет, ухудшение процесса генерации заряда [87], изменение энергетических уровней [88], создание ловушек в активном слое [89].

На сегодняшний день разработке стратегий стабилизации органических фотоэлементов уделяется большое внимание. Проводятся исследования по модификации транспортного слоя, электродов, архитектуры устройства и, конечно, активного слоя. Борьба с фотодеградацией можно путём введения в активный слой третьего компонента, который может влиять на концентрацию синглетного кислорода в пленках. Тройная смесь, которая содержит три органических материала: донор:донор:акцептор (D1:D2:A) или донор:акцептор:акцептор (D:A1:A2), обычно может обеспечить более высокую производительность устройства, чем аналогичная бинарная смесь, а также повышает стабильность [91].

Также уменьшить влияние фотодеградации можно путём введения стабилизирующих добавок различных видов, которые улучшают морфологию [92]. Такой подход позволяет организовать морфологию и уменьшить деградацию на начальном этапе. Например, при добавлении CNT полимер упорядочивается, что приводит к более организованной морфологии. Также CNT может участвовать в разделении состояния с переносом заряда, но при исследовании CNT в качестве индивидуального акцептора, было показано, что устройства не могут работать удовлетворительно без добавления иного акцептора [93].

На Рисунке 31 суммированы основные причины снижения КПД органических фотовольтаических ячеек и возможные пути их преодоления. Для того, чтобы снизить скорость фотореакций, стремятся подбирать определенные химические структуры компонентов композита; для стабилизации морфологии композита вводят несколько массовых процентов

третьего вещества с определенными свойствами; для предотвращения проникновения транспортных слоёв в активный слой используют промежуточные инертные слои.

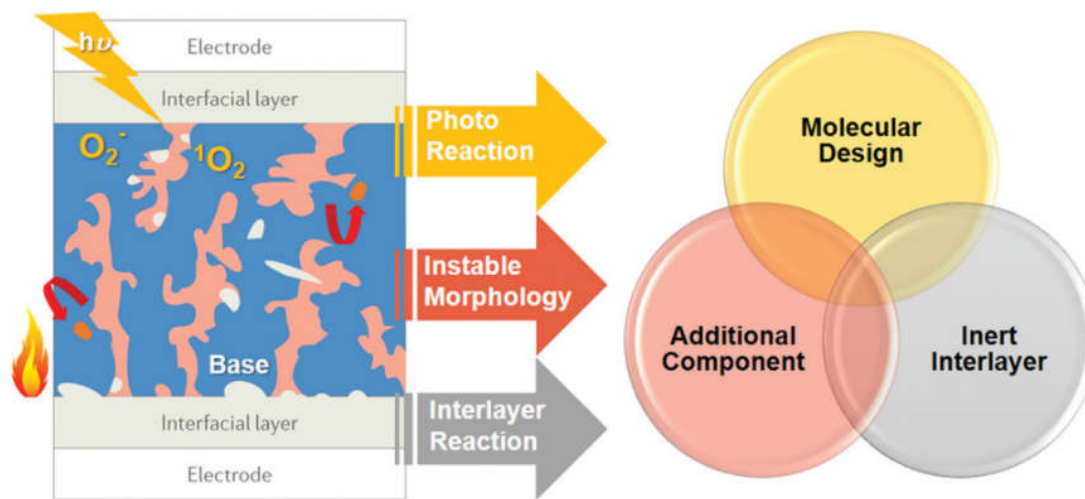


Рисунок 31. Причины падения эффективности органических фотоэлементов и пути их преодоления [94].

1.3 Светоиндуцированное разделение зарядов

Процессы светоиндуцированного разделения зарядов в активном слое органических фотоэлементов показаны на Рисунке 32.

Поскольку поглощение света в видимой области у полупроводящих полимеров значительно больше, чем у производных фуллеренов, на первом этапе вероятнее всего происходит поглощение света молекулой донора, вследствие чего происходит переход электрона с НОМО донора на LUMO донора. Таким образом на полимере образуется возбужденное состояние (экситон).

Время жизни экситона составляет порядка 10^{-12} с. Если за это время экситон достигает границы раздела фаз, может произойти перенос заряда на молекулу акцептора. Как отмечалось ранее, расстояние, на которое может передаваться возбуждение в органическом веществе, составляет около 10нм. Это означает, что для генерации заряда после поглощения света каждая возбужденная молекула должна находиться на расстоянии несколько нанометров от границы [50].

При достижении экситоном границы раздела фаз и переносе заряда на молекулу акцептора образуется состояние с переносом заряда (CTS), которое является парой положительного полярона – квазичастицы, образованной зарядом и деформацией структуры

материала, порожденной этим зарядом на молекуле полимера, и отрицательного полярона на фуллерене, которая связана кулоновским взаимодействием.

Для осуществления диссоциации на свободные заряды, электрону и дырке необходимо преодолеть взаимное кулоновское притяжение (0,2 – 0,5 эВ) [95]. Диэлектрическая проницаемость органических материалов низкая, около 3-4 [96], следовательно, кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой в состоянии с переносом заряда должно быть довольно сильным. Вопреки этим рассуждениям, для некоторых органических композитов диссоциация на свободные заряды из состояния с переносом заряда происходит очень эффективно (около 100%).

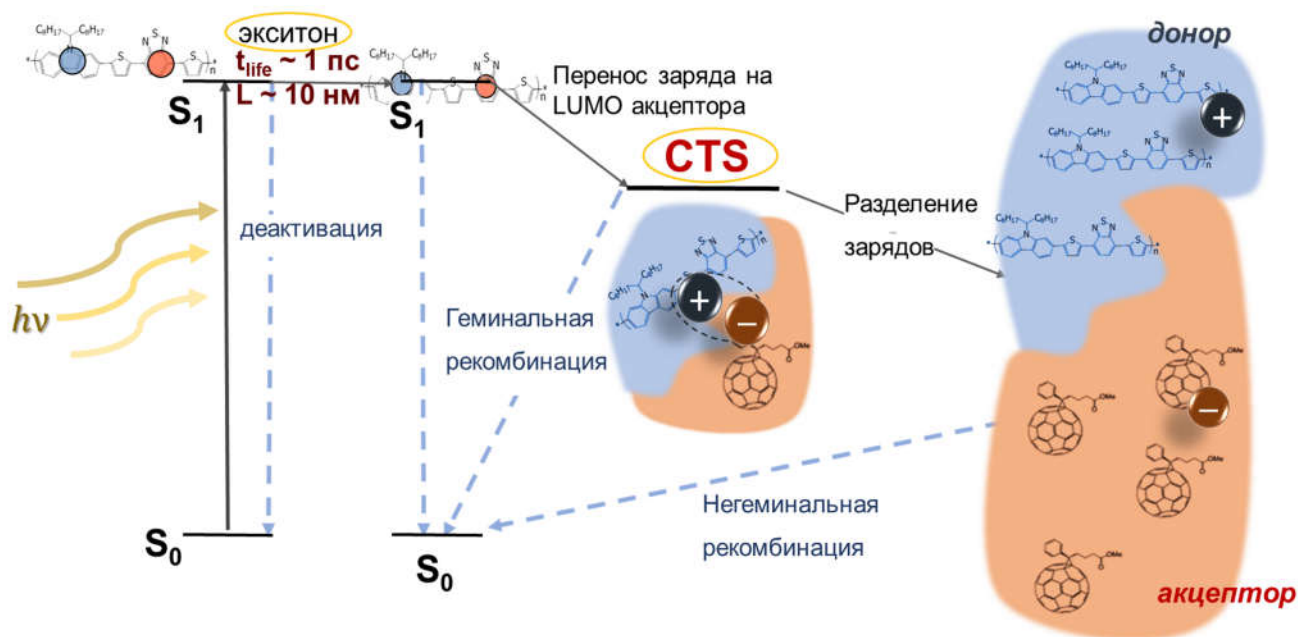


Рисунок 32. Процессы, происходящие в донорно-акцепторном композите под действием света.

Диссоциированные свободные заряды двигаются к электродам фотоэлемента под действием электрического поля, возникающего в активном слое. При этом электроны должны иметь возможность двигаться по фазе акцептора к катоду, а дырки – по фазе донора к аноду. На этом этапе может произойти рекомбинация свободных зарядов. Если этого не случилось, происходит экстракция свободных зарядов на электродах и генерация фототока.

1.3.1 Механизмы разделения состояния с переносом заряда

Как уже отмечалось, диэлектрическая проницаемость компонентов композита очень мала (по сравнению с неорганическими полупроводниками), значит экранирование кулоновского взаимодействия очень слабое, а это, в свою очередь, значит, что электрон и дырка должны взаимодействовать с довольно высокой энергией связывания:

$$E_{\text{св}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{e-h}} \quad (4)$$

По оценкам, приведённым в литературе, она составляет от 0,2 до 0,5 эВ [97]. При этом известно, что квантовый выход свободных зарядов в композитах проводящих полимеров и фуллеренов близок к 1 [98]. Несмотря на высокий энергетический барьер, происходит эффективная генерация зарядов, значит существует механизм, позволяющий существенно снизить кулоновский барьер или помогающий его преодолеть.

1.3.2 Диссоциация «горячих» экситонов

Предпринималось множество попыток объяснить феномен диссоциации из состояния с переносом заряда на электрон и дырку. Одно из предположений, которое подтверждается несколькими экспериментами, заключается в том, что состояние переноса заряда образуется в возбужденном электронном состоянии, и разделение на свободные заряды происходит до его релаксации [99]. Избыточная энергия возбужденного состояния может помочь преодолеть кулоновское взаимодействие.

Возбуждённое состояние релаксирует до самого энергетически низкого синглетного состояния за 300-500фс [100]. Это значит, что диссоциация состояния с переносом заряда должна происходить за то же время или быстрее. Существуют работы, в которых экспериментально подтверждается, что состояние с переносом заряда может диссоциировать за время 50фс [101]. В случае если экситон успевает вернуться в основное состояние, то, следуя этой логике, он вынужден будет рекомбинировать, поскольку у него нет достаточной энергии для диссоциации.

С полной уверенностью сказать верна ли эта теория невозможно. Существуют работы, в которых были получены результаты, подтверждающие [102] и опровергающие [103] модель «горячего» экситона.

1.3.3 Диссоциация термализованного состояния с переносом заряда

Так как существуют экспериментальные данные, описанные в нескольких работах [104, 105], которые опровергают модель «горячего» состояния с переносом заряда, возникает необходимость разрабатывать иные модели, объясняющие появление дополнительной энергии для преодоления кулоновского барьера и разделения зарядов. В литературе имеются попытки объяснить, как происходит разделение зарядов в этом случае, но, поскольку состояние с переносом заряда недостаточно изучено, определить однозначно, какая из моделей верна, на настоящий момент невозможно [101].

Одна из моделей объясняет уменьшение кулоновского барьера делокализацией зарядов. Делокализация электрона или дырки может происходить на одной молекуле (Рисунок 33а) или на нескольких (Рисунок 33б) молекулах акцептора или донора. В некоторых источниках существуют сведения о делокализации дырок в полимерных молекулах на 4-бнм (примерно на 3 мономера PCDTBT) [106]. В литературе описана возможность делокализации электрона по нескольким молекулам фуллерена [107].

Возможно, что на молекулярном уровне энергия взаимодействия зарядов существенно отличается от значения, которое предсказывает теория, основанная на макроскопических представлениях о диэлектрической проницаемости (Рисунок 33в). Для корректного определения этой энергии необходимо учитывать параметры, которые не рассматриваются в рамках макроскопической теории диэлектрической проницаемости, но могут существенно влиять на энергию разделения зарядов. Это такие параметры, как структура молекул, их упаковка и взаимная ориентация на границе, а также анизотропия поляризуемых молекул и распределение заряда по молекуле [108].

В литературе описаны предположения, подтвержденные квантово-химическими расчетами, которые говорят о том, что вследствие неупорядоченности молекулярной структуры на границе раздела фаз, энергия состояний на границе намного выше, чем в глубине фазы [109]. Дело в том, что в глубине фазы структура более близка к кристаллической. Это значит заряд может быть сильнее делокализован, и его энергия значительно ниже (Рисунок 33г).

Другое предположение основано на том, что на границе число вероятных состояний зарядов гораздо меньше, чем в глубине домена, где заряды находятся в независимом друг от друга разделенном состоянии, поэтому расхождение зарядов вглубь фазы приводит к увеличению энтропии и является термодинамически выгодно для системы [110].

Особенностью границы раздела фаз является возможное возникновение частичного переноса заряда на границе, которое приводит к образованию электрических диполей [111]. Это приводит к тому, что заряд не может быть сильно делокализован на границе из-за взаимодействия с диполями. Кроме того, присутствует кулоновское отталкивание от частичных зарядов диполей на границе. Благодаря вышеперечисленным аспектам, заряды отталкиваются от границы и следуют вглубь соответствующей фазы.

В случае если граница правильно ориентирована относительно электродов фотоэлемента, внутреннее электрическое поле, создаваемое ими, может способствовать расхождению зарядов от границы донор/акцептор (Рисунок 33д).

Есть еще одно предположение, которое заключается в том, что благодаря делокализации экситона, перенос заряда происходит на некотором расстоянии от границы сразу на молекулы противоположной фазы (Рисунок 33е) [108]. Согласно этому механизму, положительный и отрицательный заряды образуются не рядом, а на достаточно большом расстоянии друг от друга, что приводит к уменьшению кулоновского притяжения между ними.

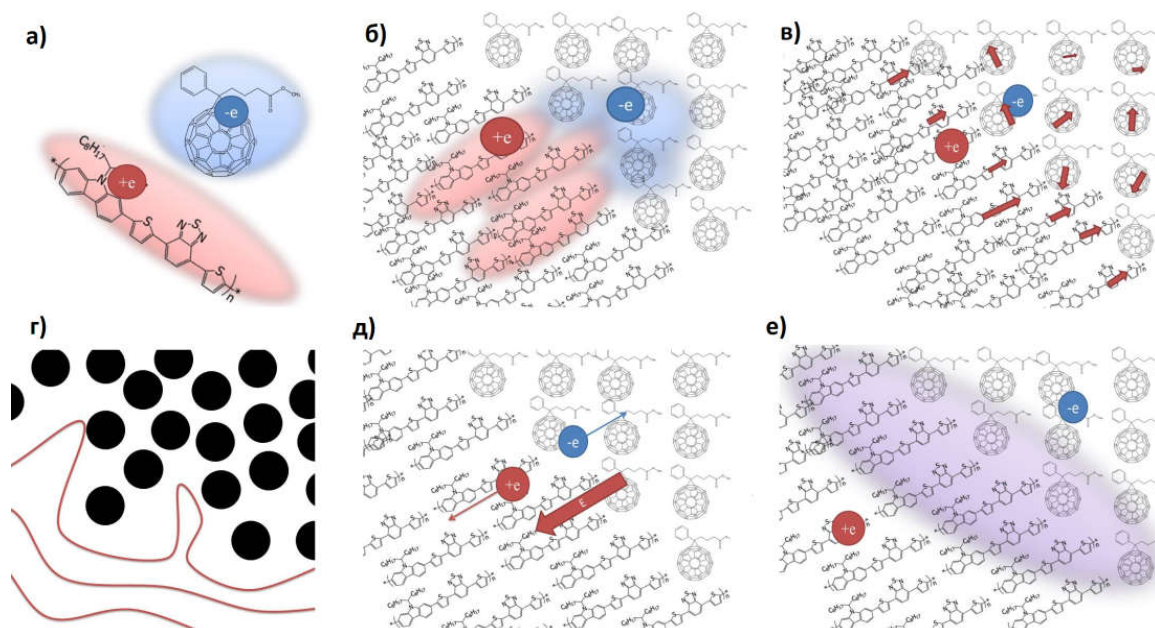


Рисунок 33. Схематичное изображение механизмов разделения состояния с переносом заряда. **а)** внутримолекулярная и **б)** межмолекулярная делокализация зарядов, **в)** нелинейные эффекты диэлектрической проницаемости на молекулярном масштабе, **г)** неупорядоченность границы

раздела фаз, д) внутреннее электрическое поле, создаваемое электродами, е) делокализация экситона, приводящая к разделению зарядов сразу на большое расстояние.

1.4 Кинетическая модель негеминальной рекомбинации в донорно-акцепторных композитах (модель множественных ловушек)

Рекомбинация зарядов (и геминальная и объемная) в активной среде органических фотовольтаических ячеек является процессом, приводящим к потерям по току, а впоследствии и к уменьшению эффективности. Поэтому необходимо изучать факторы, влияющие на скорость рекомбинации зарядов. Двумя основными факторами, влияющими на скорость рекомбинации зарядов, являются процесс переноса зарядов в полупроводниках и скорость внутренней рекомбинации при столкновении электрона и дырки.

Полупроводниковые материалы, используемые в органических солнечных элементах, обычно характеризуются энергетическим беспорядком (перенос заряда в органических полупроводниках не может быть описан уравнениями непрерывного тока из-за наличия распределения по энергии [120]). Наличие энергетического беспорядка определяет поведение носителей заряда. Устанавливается прыжковый механизм проводимости.

В работе [121] предложена теория, описывающая объемную (негеминальную) рекомбинацию электрона и дырки в полупроводниках, которые характеризуются энергетическим беспорядком. На Рисунке 34 приведена кинетическая схема негеминальной рекомбинации в рамках модели множественных ловушек.

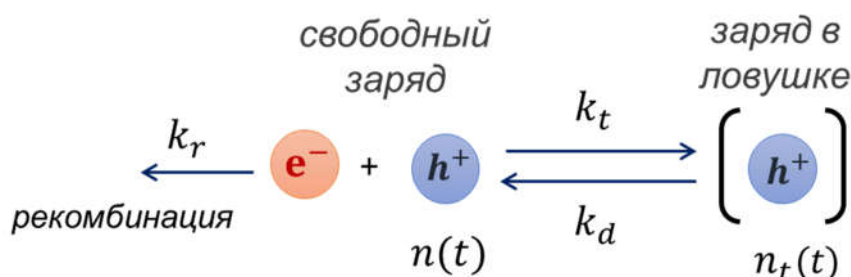


Рисунок 34. Кинетическая схема негеминальной рекомбинации по модели множественных ловушек. k_r — константа рекомбинации, k_t — константа захвата в ловушку, k_d — константа высвобождения из ловушки, $n(t)$ — концентрация свободных зарядов, $n_t(t)$ — концентрация зарядов в ловушках.

В рамках этой модели заряды термически освобождаются из ловушек в свободное состояние. Далее диффундируют по материалу и, либо попадают в следующую свободную энергетическую ловушку, либо рекомбинируют с противоположным зарядом, который находится в ловушке. Предполагается, что рекомбинация может произойти только в том случае, если хотя бы один из зарядов (электрон или дырка) не находится в ловушке.

Диффузия экситонов до границы донор/акцептор и диссоциация состояния с переносом заряда происходят в пикосекундный отрезок времени, который находится далеко за пределами разрешения метода стационарной ЭПР-спектроскопии. Концентрация свободных зарядов близка к нулю.

Также полагается, что распределение ловушек по их энергиям экспоненциальное:

$$g(E) = \frac{1}{E_0} \exp\left[-\frac{E}{E_0}\right] \quad (5)$$

В органических полупроводниках справедливо соотношение, что константа захвата в ловушку много больше, чем константа рекомбинации. Тогда распределение зарядов по ловушкам с разными энергиями описывается распределением Ферми. Высвобождаются только те заряды, которые находятся в ловушках с энергией близкой к энергии Ферми (Рисунок 35).

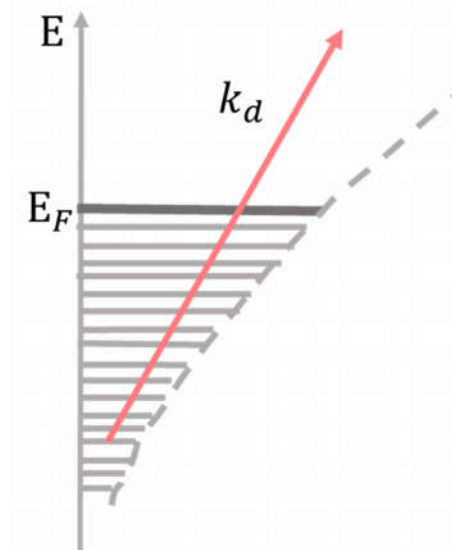


Рисунок 35. Экспоненциальное распределение ловушек по энергиям.

В этих условиях константа скорости термического высвобождения из ловушки зависит от энергии Ферми:

$$k_d(E_F) = v_d \exp\left(-\frac{E_F}{k_B T}\right) \quad (6)$$

где v_d — частотный коэффициент константы скорости освобождения дырок из ловушек (оценивается как отношение размера молекулы к скорости звука, которая соответствует скорости распространения колебаний в твердой пленке).

После ввода безразмерных величин выражение для константы высвобождения из ловушек и распределения по энергии примут вид:

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= \alpha \exp(-\alpha\varepsilon) \\ k_d(\varepsilon) &= \exp(-\varepsilon) \end{aligned} \quad (7)$$

где $\alpha = \frac{k_B T}{E_0}$ — отношение тепловой энергии к параметру, характеризующему распределение по энергии ловушек, а $\varepsilon = \frac{E}{k_B T}$. Если α много меньше единицы, то E_0 велико по сравнению с тепловой энергией. В этом случае заряд находится в ловушке с большой энергией. На то, чтобы выбраться из такой глубокой ловушки и рекомбинировать с электроном, потребуется много времени. Тогда рекомбинация будет медленной, а энергетический беспорядок большой.

Дифференциальное уравнение концентрации свободных зарядов:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{k_r k_d}{k_d + k_t} n(t) = -k_{eff} n(t) \quad (8)$$

Поскольку установление равновесия происходит гораздо быстрее, чем начинается рекомбинация, для соотношения констант справедливо k_t много больше, чем k_d . Тогда с учетом (6) выражение для эффективной константы примет вид:

$$k_{eff} = A \exp\left[-\frac{E_F}{k_B T}\right] \quad (9)$$

A — константа.

Эффективная концентрация зарядов связана с энергией Ферми следующим образом:

$$n_{eff} \sim \frac{k_B T}{E_0} \exp\left[-\frac{E_F}{E_0}\right] \quad (10)$$

Тогда:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -B n(t)^p \quad (11)$$

где $p = 1 + 1/\alpha$ — эффективный порядок рекомбинации [113].

Решение этого дифференциального уравнения даст уравнение кинетической кривой для концентрации зарядов:

$$\frac{n(t)}{n_0} = (1 + B\tau)^{-\alpha} \quad (12)$$

Аппроксимация им экспериментальных кривых позволит найти параметр, показывающий степень характерного энергетического беспорядка (E_0) и значение эффективного порядка рекомбинации (p).

Сначала в пленках органических солнечных элементов в течение непродолжительного времени рекомбинация зарядов происходит быстро, затем замедляется и протекает по степенному закону на протяжении долгого времени на хвосте кинетики. Степенная зависимость концентрации зарядов от времени $n(t) = t^{-\alpha}$ подтверждена экспериментально в работах [122, 123]. Экспериментальные данные подтверждают правильность выбора экспоненциального распределения ловушек по их энергиям.

Таким образом, можно получить эффективный порядок рекомбинации для стандартной системы и для композита с исследуемыми нефуллереновыми акцепторами. И в случае их схожести, можно сделать важный вывод об идентичности механизмов рекомбинации в этих композитах [45].

1.5 Методы ЭПР-спектроскопии

1.5.1 Метод стационарной ЭПР-спектроскопии

Явление электронного парамагнитного резонанса заключается в резонансном поглощении электромагнитного излучения неспаренными электронами.

ЭПР спектроскопия основывается на взаимодействии между внешним магнитным полем B_0 и диполем μ_e , связанным со спиновым моментом электрона S . Большинство веществ являются диамагнетиками, то есть имеют суммарный спин равный нулю, но существует ряд парамагнитных соединений, в которых присутствуют неспаренные электроны. Магнитный резонанс для электронов обусловлен наличием у этих частиц спиновых магнитных моментов. Спин электрона равен $1/2$. Взаимодействие спинов с внешним однородным магнитным полем

называется эффектом Зеемана, который заключается в расщеплении уровня энергии для различных проекций спина по направлению магнитного поля.

Магнитные моменты электронов ориентированы случайным образом, и их энергии не отличаются друг от друга при отсутствии внешнего магнитного поля (Рисунок 36а). При включении внешнего магнитного поля магнитные моменты электронов ориентируются в зависимости от величины спинового магнитного момента (Рисунок 36б).

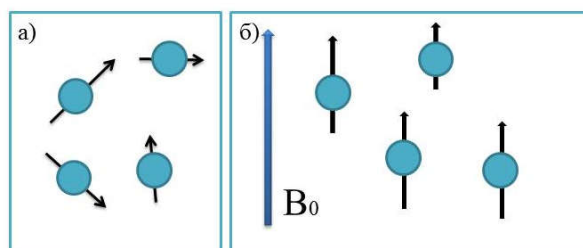


Рисунок 36. Ориентация магнитных моментов электрона в отсутствие внешнего магнитного поля (а) и при наложении внешнего магнитного поля (б).

Пусть частица имеет спин S в постоянном магнитном поле \mathbf{B}_0 . Гамильтониан зеемановского взаимодействия магнитного момента с внешним полем имеет вид:

$$H = g\beta\mathbf{B}_0\mathbf{S} \quad (13)$$

где β – магнетон Бора, \mathbf{S} – вектор спина, g – g -фактор, который равен 2,0023 для свободного электрона (g_e). Когда электрон находится в молекулярной системе, значение g -фактора отличается от g_e и зависит от спин-орбитального взаимодействия и распределения электронной плотности в молекуле. Пусть магнитное поле \mathbf{B}_0 направлено вдоль оси z . Тогда вследствие зеемановского взаимодействия уровни энергии частицы расщепятся в зависимости от проекции спина S_z на $2S+1$ подуровней, отделенных друг от друга интервалами энергии ΔE равными $g\beta B_0$.

Если на систему электронов, находящуюся в магнитном поле, подать электромагнитную энергию, то при определенных значениях величины энергии падающего кванта будут происходить переходы электронов между уровнями (Рисунок 37).

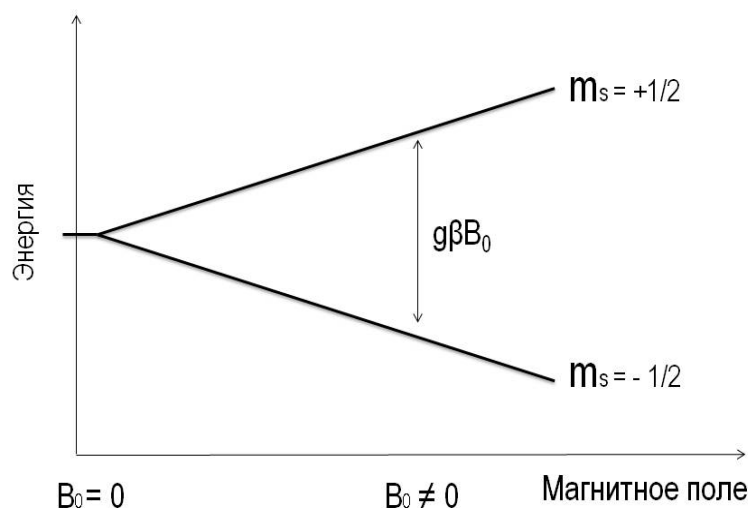


Рисунок 37. Схема расщепления энергетических уровней частиц со спином $1/2$ в магнитном поле.

Необходимым условием переходов является равенство энергии падающего кванта ($h\nu$) разности энергий между уровнями электронов с различными спинами ($g\beta B_0$):

$$h\nu = g\beta B_0 \quad (14)$$

При выполнении условия резонанса в образце, помещенном в постоянное магнитное поле, происходят переходы между соответствующими состояниями под действием магнитной компоненты СВЧ поля (\mathbf{B}_1), перпендикулярной магнитному полю \mathbf{B}_0 , удовлетворяющие правилам отбора. Поскольку вероятность перехода с верхнего уровня на нижний равна вероятности перехода с нижнего на верхний, значит для поглощения необходимо, чтобы населенности двух спиновых состояний были различны.

При тепловом равновесии электроны заселяются по уровням согласно закону Больцмана:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left[\frac{g\beta B_0}{kT}\right] \quad (15)$$

Из-за того, что населенность уровней неодинакова, возникает макроскопическая намагниченность вдоль оси z:

$$M = N \frac{g^2 \beta^2}{4kT} B_0 \quad (16)$$

Если в системе рядом с неспаренным электроном находятся атомы, содержащие магнитные ядра, то между электронными и ядерными спинами существует сверхтонкое взаимодействие (СТВ). Тогда спин-гамильтониан включает зеемановское взаимодействие и СТВ спина электрона со спинами ядер и имеет вид:

$$H = \beta \mathbf{B}_0 \mathbf{gS} + \mathbf{SAI}, \quad (17)$$

где \mathbf{g} – \mathbf{g} -тензор электрона, \mathbf{I} – ядерный оператор спина, \mathbf{A} – тензор сверхтонкого взаимодействия.

Главным членом гамильтониана является зеемановское взаимодействие. Вклад от СТВ учитывается в первом порядке теории возмущений.

При большой напряженности \mathbf{B}_1 переменного магнитного поля разность населенностей стремится к нулю, следовательно, эффект резонансного поглощения падает. Это явление называется насыщением магнитного резонанса и заключается в том, что спиновая система не успевает отдавать получаемую от переменного электромагнитного поля энергию в объём. В спектрометрах ЭПР для записи спектров обычно сканируется магнитное поле \mathbf{B}_0 при постоянной частоте ν . С целью повышения отношения сигнал/шум применяется гармоническая модуляция поля с частотой порядка нескольких десятков кГц [112].

Методом стационарной ЭПР-спектроскопии можно получить некоторые важные свойства композита.

Светоиндуцированный сигнал, определяемый разностью светового, при записи которого образец в резонаторе непрерывно освещался светом, и темнового спектров ЭПР, показывает степень разделения зарядов. Наличие сильного светоиндуцированного сигнала свидетельствует об эффективном разделении зарядов.

Спад сигнала ЭПР после выключения света, зависящий от времени, соответствует кинетике рекомбинации носителей заряда.

1.5.2 Метод электронного спинового эха

Метод электронного спинового эха в настоящее время широко применяется для изучения многих процессов [114]. Он заключается в воздействии на систему спинов последовательности радиочастотных импульсами на резонансной частоте. Имеется образец, содержащий парамагнитные центры, который находится в постоянном магнитном поле \mathbf{B}_0 . На этот образец подаётся серия кратковременных импульсов длительностью t_p переменного магнитного поля \mathbf{B}_1 , осциллирующего с частотой ω , удовлетворяющей условию магнитного резонанса. В методе спинового эха поле \mathbf{B}_1 лежит в плоскости, перпендикулярной к \mathbf{B}_0 .

Перейдем во вращающуюся систему координат. Пусть вокруг оси z вращается плоскость xy с частотой ω . Соотношение между координатами произвольной точки в пространстве в лабораторной системе координат и во вращающейся:

$$\begin{aligned}x &= \tilde{x}\cos\omega t + \tilde{y}\sin\omega t \\y &= -\tilde{x}\sin\omega t + \tilde{y}\cos\omega t \\z &= \tilde{z}\end{aligned}\quad (18)$$

Введем эффективное магнитное поле $B_{eff} = B_0 - \omega/\gamma$. Уравнение движения магнитного момента примет вид:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M}\mathbf{B}_{eff}\quad (19)$$

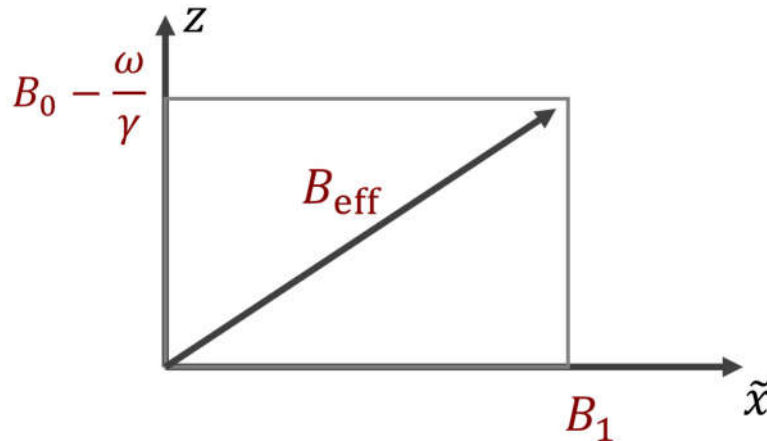


Рисунок 38. Эффективное магнитное поле во вращающейся системе координат

Вектор намагниченности \mathbf{M} имеет компоненты $(0, 0, M_z)$. При воздействии переменного магнитного поля амплитудой B_1 и частотой ω , магнитный момент электрона \mathbf{M} прецессирует (меняет своё направление в пространстве) вокруг эффективного магнитного поля $\mathbf{B}_{eff} = (B_1, 0, B_0 - \omega/\gamma)$ (γ – гиромагнитное отношение) с частотой прецессии:

$$\Omega = \gamma B_{eff} = \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2}\quad (20)$$

где $\omega_0 = \gamma B_0$, $\omega_1 = \gamma B_1$.

Если $\omega = \omega_0$, намагниченность образца поворачивается на угол θ :

$$\Theta = \omega_1 t_p \quad (21)$$

Когда ω_1 намного больше ширины ЭПР спектра системы, все спины образца поворачиваются на приблизительно одинаковый угол Θ , такие импульсы называются неселективными. Иначе, селективными импульсы являются, если ω_1 намного меньше ширины ЭПР спектра системы.

Звон резонатора – отклик, возникающий в результате действия каждого СВЧ-импульса. Наличие звона резонатора не позволяет регистрировать сигнал ЭПР сразу после СВЧ-импульса. До затухания звона должно пройти время, называемое мертвым временем, по истечении которого детектирование сигнала становится возможным. Это обстоятельство серьезно ограничивает область применения методов электронного спинового эха.

Поскольку для большинства систем спад свободной индукции — возвращение намагниченности в равновесное состояние после поворота одиночным СВЧ-импульсом, затухает быстрее, чем звон резонатора, наличие мертвого времени не позволяет его детектировать. Для детектирования сигнала нужно разделить по времени момент действия микроволновых импульсов и возникновения сигнала. Для решения этой проблемы применяются специальные импульсные последовательности. Классическая импульсная последовательность $\pi/2 - \tau - \pi$. Эхо от этой последовательности называется первичным.

Формирование первичного эха происходит следующим образом. Пусть вначале намагниченность в образце направлена вдоль оси z . Первый СВЧ-импульс поворачивает намагниченность на угол $\pi/2$, формируя сигнал, называемый сигналом свободной индукции. Намагниченность становится параллельной оси \tilde{y} . Сигнал свободной индукции быстро затухает из-за расфазировки спинов в плоскости $\tilde{x}\tilde{y}$. За время задержки между СВЧ-импульсами τ , намагниченность спинов начинает прецессировать вокруг оси z с разной частотой ω_0 . Этот процесс называется обратимая расфазировка. За время τ вектор намагниченности спина каждого подансамбля $M(\omega)$ набирает фазу $\varphi = \Delta\omega_0\tau$, где $\Delta\omega_0 = \omega_0 - \omega$.

Теперь на систему воздействует второй СВЧ-импульс π . «Веер» спиновых ансамблей повернется вокруг оси \tilde{x} . При этом вектор намагниченности приобретет дополнительную фазу $\pi - \varphi$. Также вектора намагниченности продолжат свое движение с угловой скоростью $\Delta\omega_0$ и за время t наберут фазу φ . Тогда через время $t=2\tau$ вектор намагниченности приобретет фазу $\varphi = \pi - \Delta\omega_0\tau + \Delta\omega_0\tau = \pi$. Вектор намагниченности вновь соберется вдоль оси \tilde{y} . Этот сигнал может быть зарегистрирован и является сигналом эха.

В условиях резонанса эффективное магнитное поле имеет компоненту только по оси \tilde{x} : $\mathbf{B}_{\text{eff}} = (B_1, 0, 0)$. Сигнал, полученный с использованием последовательности $\pi/2 - \tau - \pi$,

ориентированный перпендикулярно магнитной компоненте СВЧ поля, называется сигналом эха в фазе (Рисунок 39).

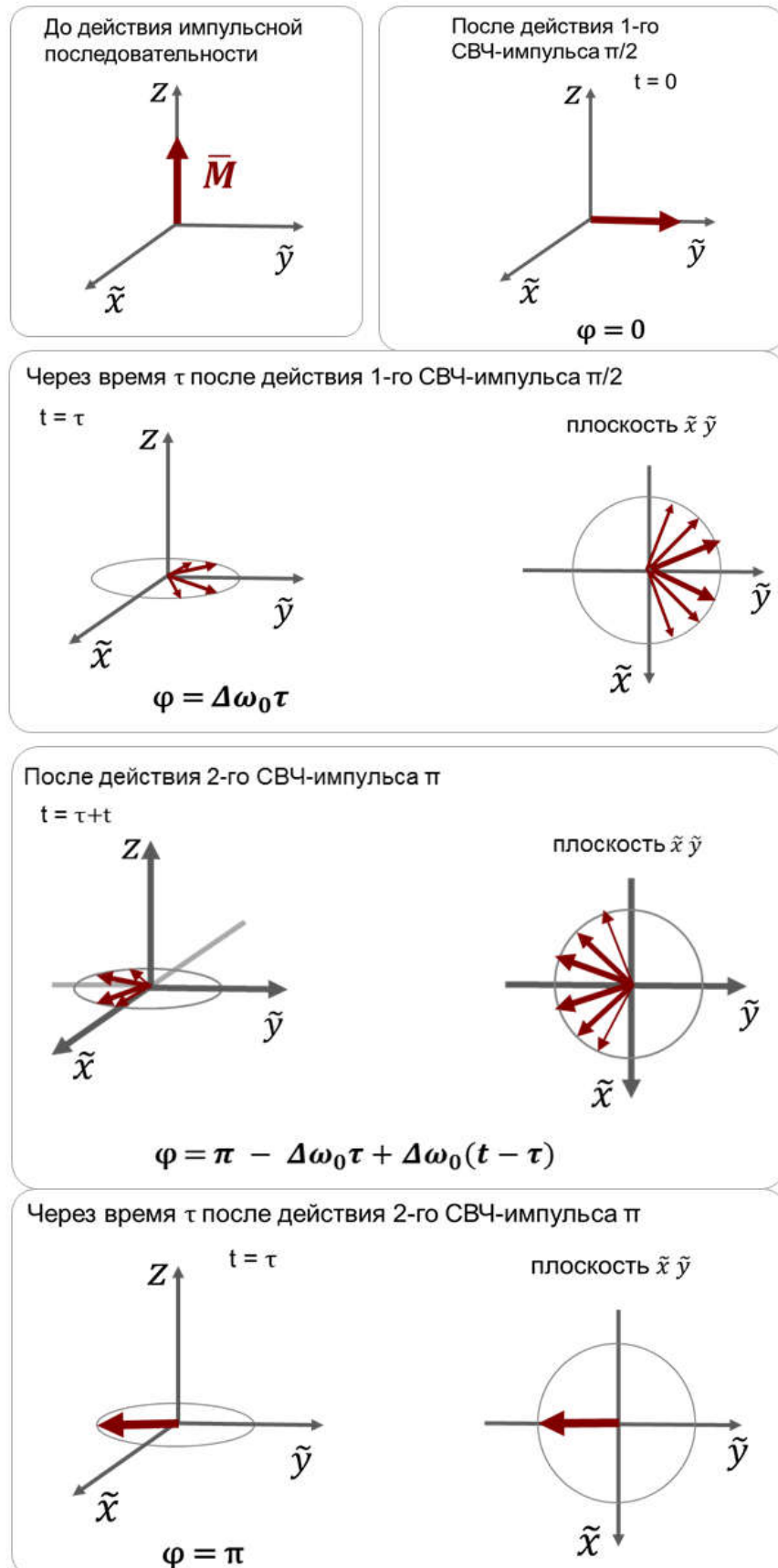


Рис 39. Формирования сигнала ЭСЭ в фазе.

После действия первого СВЧ-импульса $\pi/2$ вектор намагниченности направлен вдоль оси \hat{y} . Вектор намагниченности будет стремиться вернуться в равновесное положение вдоль оси z (процесс релаксации). Поперечная (спин-спиновая) релаксация приводит к необратимому расплыванию вектора намагниченности, поэтому при увеличении времени задержки τ между импульсами π и $\pi/2$ сигнал ЭСЭ в фазе спадает. Спад сигнала эха в фазе происходит часто экспоненциально $\sim \exp[-2\tau/T_2]$, где T_2 – время спин-спиновой (поперечной) релаксации.

После усреднения по спектру ЭПР можно получить выражение для сигнала после воздействия второго импульса при $t > \tau$:

$$f(t) = -\exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \int g(\omega_0) \cos\{(\omega_0 - \omega)(t - 2\tau)\} d\omega_0, \quad (22)$$

где $g(\omega_0)$ – плотность распределения собственных резонансных частот.

Форма сигнала эха во временной области определяется усреднением по всем ансамблям спинов с разными собственными частотами ω_0 : если выполнить обратное преобразование Фурье, можно получить из формы эха форму спектра ЭПР $g(\omega_0)$ [42].

1.5.3 Метод электронного спинового эха вне фазы

Метод ЭСЭ вне фазы является мощным методом исследования радикальных пар. С помощью него давно исследовались светоиндуцированные процессы в биологических системах (например, процессы разделения зарядов при фотосинтезе). Метод ЭСЭ вне фазы недавно был применен для изучения состояния с переносом заряда в искусственных донорно-акцепторных системах [119].

Существуют работы по исследованию состояния с переносом заряда методом времяразрешенного ЭПР (ВР) [116, 117]. В результате этих экспериментов было установлено, что электрон и дырка в состоянии с переносом заряда спин-коррелированы.

Сигнал эха вне фазы можно наблюдать при выполнении следующих условий [117, 118, 119]:

- Радикальная пара спин-коррелирована, т.е. начальное состояние синглетное либо триплетное для всех радикальных пар.
- Между радикалами в паре есть магнитное взаимодействие (дипольное либо обменное)

- СВЧ-импульсы возбуждают весь ЭПР-спектр системы неселективно

Пара радикалов, составляющих состояние с переносом заряда, полученная путем воздействия облучения донорно-акцепторной системы, обычно возникает из синглетного состояния экситона ($S=0$) (реже из триплетного с $S=1$).

Микроволновые импульсы возбуждают весь ЭПР-спектр, приближение сильного поля действует на протяжении всего эксперимента. Радикальная пара неподвижная, изотропно неупорядоченная, образованная в синглетном состоянии и способная рекомбинировать только из синглетного состояния [118]. Импульсная последовательность, формирующая сигнал спинового эха вне фазы изображена на Рисунке 40.

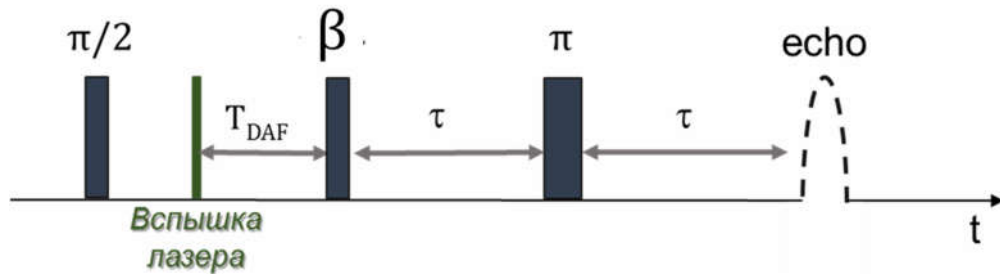


Рис 40. Импульсная последовательность

Найдем значение угла поворота первого СВЧ-импульса, при котором можно будет зарегистрировать максимальный сигнал эха вне фазы (M_x).

Гамильтониан взаимодействия спин-коррелированной радикальной пары в магнитном поле состоит из дипольного (или обменного) взаимодействия между спинами поляронов и зеемановского взаимодействия каждого из спинов с магнитным полем:

$$H = \omega_1 S_{1z} + \omega_2 S_{2z} + (\omega_d + \omega_J) S_{1z} S_{2z} \quad (23)$$

Собственные вектора состояний спин-коррелированной радикальной пары (СКРП) определяются как:

$$|1\rangle = |T_+\rangle$$

$$|2\rangle = \cos\psi |S\rangle + \sin\psi |T_0\rangle$$

$$|3\rangle = -\sin\psi |S\rangle + \cos\psi |T_0\rangle \quad (24)$$

$$|4\rangle = |T_-\rangle$$

где $d = D \left(\cos^2\theta - \frac{1}{3} \right)$, $Q = \frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_2)$, $\Omega^2 = \left(J + \frac{1}{2}d \right)^2 + Q^2$, $\text{tg}2\psi = \frac{2Q}{2J+d}$

D – дипольное взаимодействие, θ – угол между линией, соединяющей поляроны в паре и внешним магнитным полем (Рисунок 41), а J - константа обменного взаимодействия.

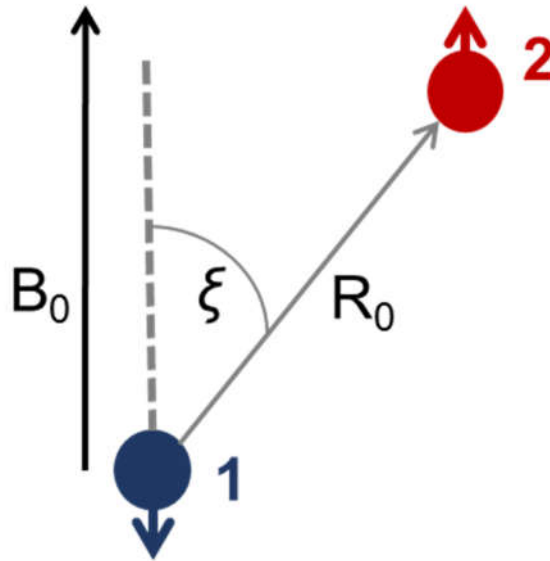


Рисунок 41. Схематичное изображение спинов в геминальной паре относительно внешнего магнитного поля.

Теперь рассмотрим заселенности уровней (Рисунок 42). $|T_+>$ и $|T_->$ не заселены, поскольку состояние с переносом заряда образовано из синглетного состояния.

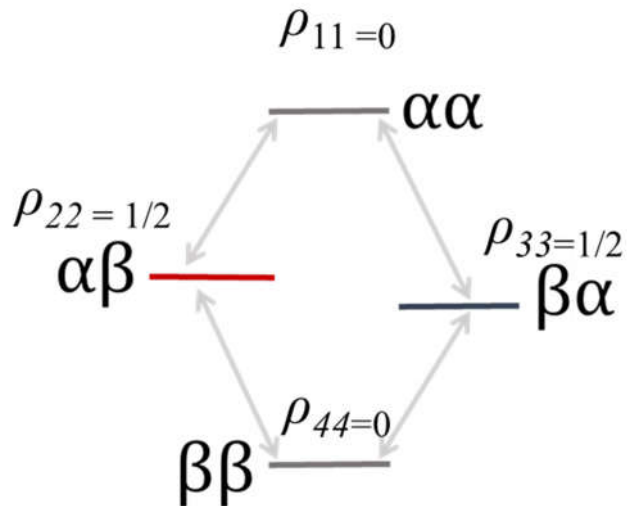


Рисунок 42. Уровни энергии СКРП. p_{ii} – заселенность i -го уровня.

Диагональные элементы матрицы плотности имеют вид:

$$p_{11} = 0, p_{22} = \cos^2\psi, \quad p_{33} = \sin^2\psi, \quad p_{44} = 0 \quad (25)$$

В приближении слабой связи ($|\omega_2 - \omega_1| \gg |\omega_d - \omega_J|$) угол смешивания $\psi = \pi/4$.

Матрица плотности после того, как исчезла квантовая когерентность вследствие расфазировки, имеет вид:

	$\alpha\alpha$	$\alpha\beta$	$\beta\alpha$	$\beta\beta$	
$\alpha\alpha$	0	0	0	0	(26)
$\alpha\beta$	0	1/2	0	0	
$\beta\alpha$	0	0	1/2	0	
$\beta\beta$	0	0	0	0	

Чтобы обнаружить влияние импульсной последовательности $\beta - \tau - 180 - \tau$ на СКРП, нужно принять во внимание:

$$S_{1z} \xrightarrow{\beta} S_{1z} \cos \beta - S_{1y} \sin \beta$$

$$S_{1z} \xrightarrow{\tau - 180 - \tau} -S_{1z} \quad (27)$$

$$S_{1y} \xrightarrow{\tau - 180 - \tau} -S_{1y} \cos[2(J - D)\tau] + S_{1x} S_{2z} \sin[2(J - D)\tau]$$

Подробный расчет приведен в литературе [118, 119]. Полученные в результате расчета компонент намагниченности M_x и M_y в предположении слабой связи:

$$M_x(\tau) = \frac{1}{2}(-p_1 + p_2 + p_3 - p_4) \sin 2\beta \sin[2\tau(J - d)] \quad (28)$$

$$M_y(\tau) = (p_4 - p_1) \sin \beta \cos[2\tau(J - d)] \quad (29)$$

где M_y – намагниченность в фазе, M_x – вне фазы, β – угол поворота первого импульса, τ – задержка между СВЧ-импульсами.

Очевидно, что если начальное состояние радикальной пары синглетное, то степени заселенности первого и четвертого уровней равны нулю, сигнал эха в фазе отсутствует. Но p_2 и p_3 не равны 0, следовательно, присутствует сигнал вне фазы, причем он зависит от угла поворота первого СВЧ импульса как $\sin 2\beta$, т.е. максимум сигнала достигается при использовании импульсной последовательности $\pi/4 - \tau - \pi$. Такая зависимость от угла поворота

необычна, т.к. обычное спиновое эхо в фазе зависит от угла поворота как $\sin\beta$ и, следовательно, имеет максимум при $\beta = \pi/2$.

Интенсивность сигнала ЭСЭ вне фазы при увеличении времени задержки между СВЧ-импульсами осциллирует с частотой, определяемой диполь-дипольным и обменным взаимодействиями радикалов в паре.

Интенсивность эволюции сигнала ЭСЭ вне фазы связана с функцией распределения по расстояниям [124]:

$$M_x(\tau) = e^{-2\tau/T_2} \int G(r) \int \sin[\omega_D(\theta, r)\tau] \sin\theta d\theta dr \quad (30)$$

где T_2 – время поперечной релаксации, $G(R)$ – распределение по расстояниям между электроном и дыркой в СТС, появляющееся из-за неупорядоченной структуры исследуемого композита.

1.6 Электронное строение углеродных нанотрубок

Упрощенно описать электронную структуру идеальной одностенной углеродной нанотрубки (SWCNT) можно исходя из зонной структуры графена [140]. SWCNT представляет собой лист графена, свёрнутый в цилиндр (Рисунок 43). Угол ориентации графеновой плоскости относительно оси нанотрубки задает хиральность, которая определяет электронные свойства SWCNT. Сворачивание графенового листа происходит по вектору хиральности, который соединяет две эквивалентные точки гексагонального слоя атомов углерода (точку с координатами (0,0) и точку (n, m)). Отсюда очевидно, что модуль вектора хиральности равен длине окружности SWCNT. Θ — угол между направлением вектора сворачивания и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону.

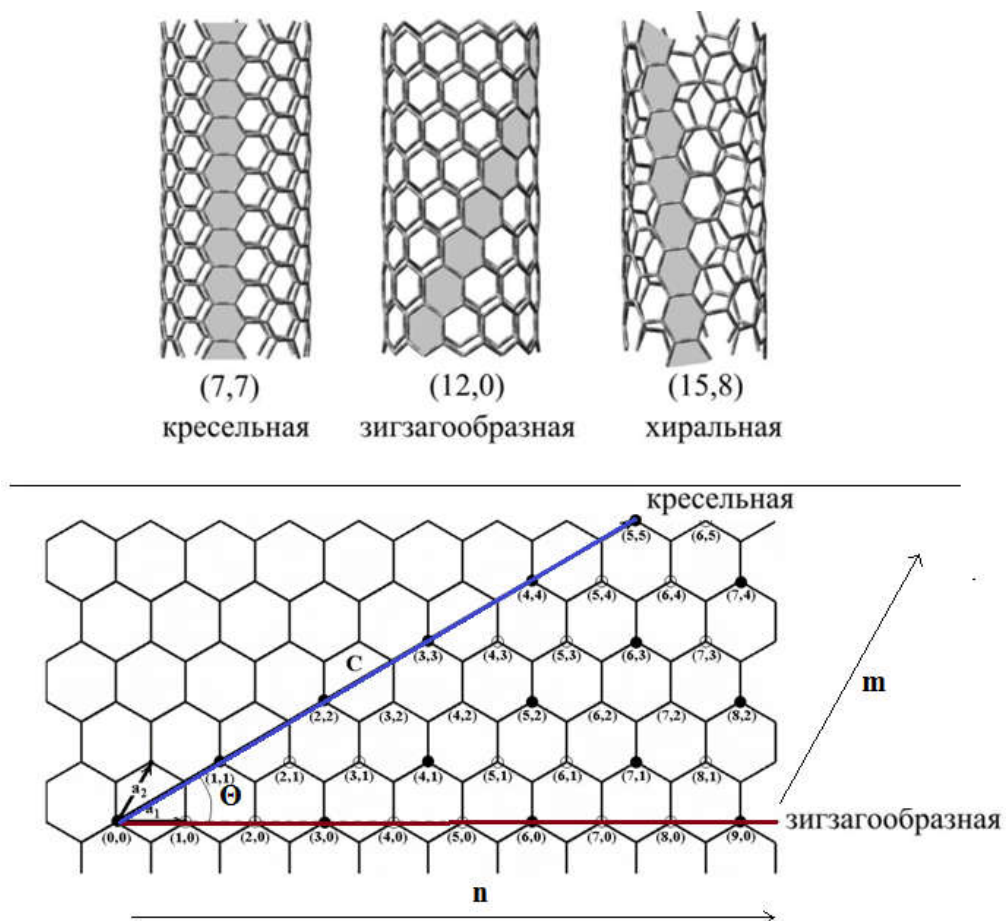


Рисунок 43. (Сверху) одностенные углеродные нанотрубки с различными индексами хиральности: *кресельные* ($n=m$, $\Theta = 30^\circ$, связь C-C перпендикулярна оси SWCNT), *зигзагообразные* ($n=0$ или $m=0$, $\Theta = 0^\circ$, связь C-C параллельна оси SWCNT) и *хиральные* ($n \neq m$, $30^\circ > \Theta > 0^\circ$). (Снизу) иллюстрация сворачивания графенового листа в кресельную и зигзагообразную нанотрубку.

Элементарная ячейка графена содержит два атома углерода в состоянии sp^2 -гибридизации. Каждый атом углерода имеет четыре валентных электрона, три из которых образуют σ -связи, энергетические уровни которых находятся далеко от уровня Ферми и не влияют на электронные свойства, и p_z -орбитали, располагающиеся перпендикулярно плоскости графена и формирующие π -связи. Связывающие и антисвязывающие π -зоны графена пересекают уровень Ферми (Рисунок 44). Таким образом, зонная структура графена такова, что дно зоны проводимости касается потолка валентной зоны, наделяя его полуметаллическими свойствами [141].

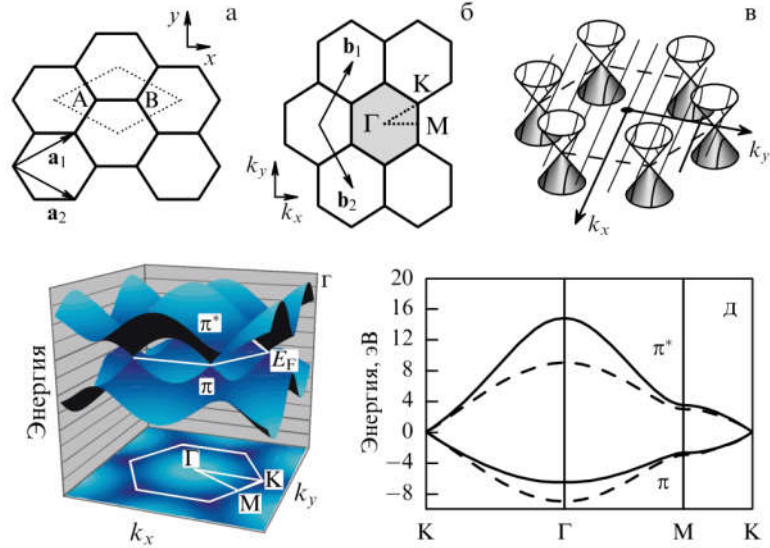


Рисунок 44. (а, б) элементарная ячейка графена, (в) схема пересечения зоны проводимости и валентной зоны графена, (г) схема энергетической диаграммы графенового листа в первой зоне Бриллюэна, (д) сечение энергетической диаграммы графенового листа.

Нанотрубки, в отличие от графена, бесконечно продолжены не во всех направлениях. Это значит, что волновой вектор, совпадающий по направлению с вектором сворачивания, будет иметь набор дискретных компонент, а волновой вектор, направленный вдоль оси трубки, будет меняться непрерывно. Дисперсия энергии в одномерном случае:

$$E_{CNT}^{\pm}(k) = E_{gr}^{\pm} \left(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right) \quad (31)$$

где k — одномерный волновой вектор, направленный вдоль оси SWCNT, $\mathbf{K}_1 = 2 \frac{(2n+m)\mathbf{b}_1 + (2m+n)\mathbf{b}_2}{N_C N_R}$ и $\mathbf{K}_2 = 2 \frac{(mb_1 - nb_2)}{N_C}$, $\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right)$, $\mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right)$ — вектора обратной решетки графенового листа, $N_C = [4(n^2 + nm + m^2)/N_R]$ — число атомов в элементарной ячейке, N_R — наибольший общий делитель чисел $(2n + m)$ и $(2m + n)$, $\mu = 1 \dots N$. Суммирование производится по числу N зон проводимости (+) и валентных зон (-).

Пересечение валентной зоны с зоной проводимости означает, что SWCNT обладают металлическими свойствами. Такие пересечения происходят при следующих соотношениях индексов хиральности для произвольного n и m : $n - m = 3l$. А для полупроводников нанотрубок справедливо: $n - m = 3l+1$ и $3l+2$. Эти условия на индексы хиральности получены с использованием $E_{CNT}^{\pm}(k)$. Соответственно, в образе неразделенных по типу проводимости SWCNT $1/3$ будет обладать металлическими свойствами и $2/3$ полупроводниковыми [142].

Плотность электронных состояний SWCNT выражается как:

$$D(E) = \frac{T}{\pi N_C} \sum_{\pm} \sum_{v=1}^N \left| \frac{dE_{1D}^{\pm}}{dk} \right|^{-1} \delta(E_{1D}^{\pm}(k) - E) dE \quad (32)$$

где T — скалярная величина волнового вектора, совпадающего по направлению с вектором трансляции.

В случае металлических SWCNT энергия Ферми равна плотности электронных состояний [143]:

$$D(E_F) = \frac{a}{2\pi^2 \gamma_0 d_{CNT}} \quad (33)$$

где d_{CNT} — диаметр трубки, γ_0 — интеграл переноса, a — расстояние между соседними атомами углерода.

Функция дисперсии энергии имеет локальные экстремумы, в результате чего появляется резкий скачок плотности электронных состояний. Эта важная особенность электронных состояний называется SWCNT сингулярностями Ван Хова. Наличие сингулярности Ван Хова является характерным признаком SWCNT.

Выше электронная структура SWCNT рассматривалась как зонная структура графена, завернутого в цилиндр. В этом рассмотрении применены только граничные условия — волновой вектор \mathbf{K}_2 (совпадающий с осью SWCNT) непрерывен, а \mathbf{K}_1 (вдоль оси сворачивания) — принимает дискретные значения. Но в этой модели не было учтено возникновение кривизны: длины С-С связей параллельных и перпендикулярных оси SWCNT будут отличаться. Также может возникать вклад от sp^3 -гибридных орбиталей при пересечении π - и σ -облаков SWCNT. Энергия электронного перехода между сингулярностями Ван Хова валентной зоны и зоной проводимости описывается следующей зависимостью:

$$\Delta E_{if} = \frac{2k\gamma_0 a_0}{d_{CNT}} \quad (34)$$

где k — целое число, a_0 — расстояние между соседними атомами углерода.

Учет этих эффектов приводит к тому, что только кресельные SWCNT (n,n) могут быть металлическими в строгом смысле. Остальные нанотрубки с $(n - m = 3l)$ являются узкозонными полупроводниками [144]. Вследствие кривизны графенового листа возникает запрещенная зона (например, для узкозонных зигзагообразных SWCNT):

$$\Delta E_g^2 = \frac{2k\gamma_0 a_0}{d_{CNT}^2} \quad (35)$$

До сих пор рассматривались изолированные нанотрубки, однако в реальности чаще всего s-SWCNT находятся в пучках от нескольких десятков до нескольких сотен нанотрубок, причем может быть широкое распределение по диаметру и хиральности. В пучке SWCNT взаимодействуют между собой, что приводит к изменению электронных свойств (Рисунок 45).

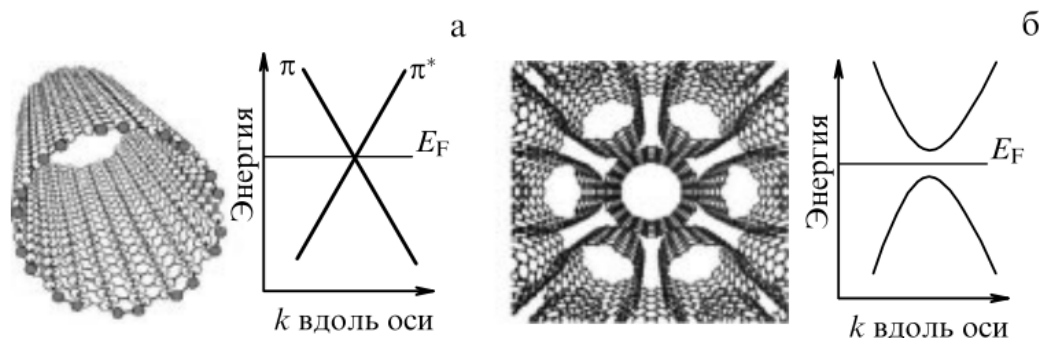


Рисунок 45. (а) металлическая изолированная кресельная SWCNT, (б) образование псевдозапрещенной зоны вследствие потери зеркальной симметрии.

Помимо этого, содержание дефектов на поверхности нанотрубки приводит к заметным изменениям электронных свойств SWCNT.

Для производства органических фотоэлектрических устройств необходимо, чтобы в используемых SWCNT не было примеси металлических нанотрубок, поскольку их присутствие в активном слое приведет к омическому контакту между анодом и катодом. Таким образом, внедрение дефектов на стенки SWCNT — путь модификации их электронных свойств, которому сейчас отводится большое внимание [145]. Виды модификации поверхности одностенных углеродных нанотрубок представлены на Рисунке 46. Химическая модификация внешней поверхности SWCNT с использованием функциональных групп (создание химических, обычно ковалентных, связей [146]) изначально использовалось для повышения растворимости нанотрубок в органических растворителях и водных растворах [147]. Метод химической модификации, представляющий наибольший интерес для фотовольтаики, — фторирование нанотрубок. Прикрепление атомов фтора к стенкам SWCNT влечет за собой переход атомов углерода из sp^2 -гибридизации в sp^3 , при этом металлические нанотрубки превращаются в полупроводниковые.

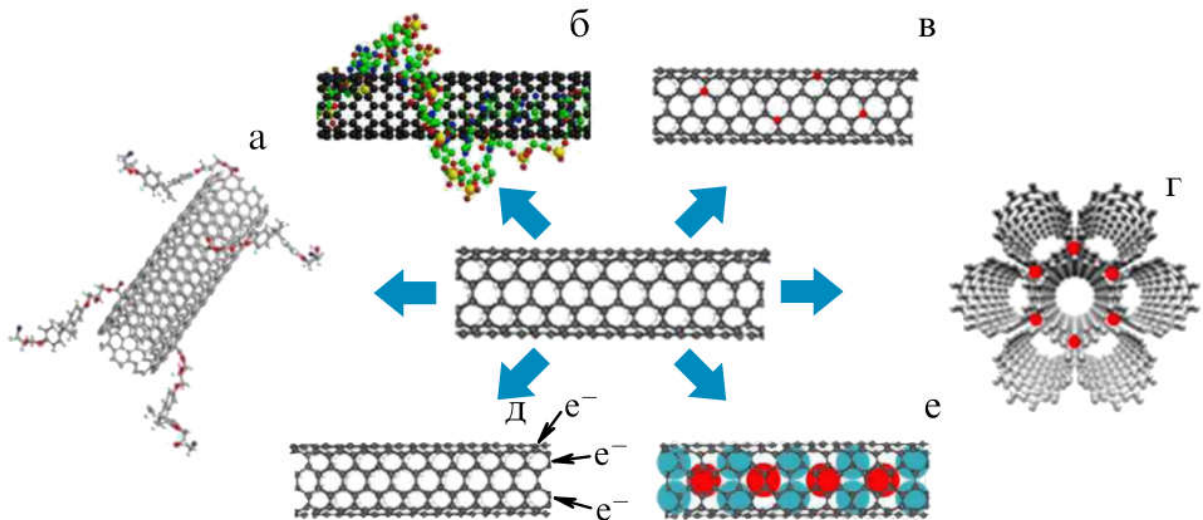


Рисунок 46. Виды модификации SWCNT. (а) химическая модификация внешней поверхности, (б) модификация внешней поверхности SWCNT без образования химической связи, (в) замещение атомов углерода на другие атомы (донорное или акцепторное легирование), (г) интеркалирование пучков, (д) электрохимическое легирование, (е) заполнение внутренних каналов SWCNT.

Определить наличие процесса переноса заряда в SWCNT можно с помощью оптических методов. В спектре оптического поглощения SWCNT имеются характерные пики в диапазоне энергий от половины эВ до 3 эВ, соответствующие переходам между сингулярностями Ван Хова (Рисунок 47а). Поскольку ширина запрещенной зоны обратно пропорциональна d_{CNT} , положение пиков поглощения будет отличаться для трубок разного диаметра [148]. На Рисунке 47в представлены спектры оптического поглощения исходных SWCNT и модифицированных. На спектре исходных SWCNT видны пики, соответствующие электронным переходам между сингулярностями Ван Хова: E_{11}^S — переход между первыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых SWCNT, E_{22}^S — переход между вторыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых SWCNT, E_{11}^M — переход между первыми сингулярностями Ван Хова металлическими SWCNT, E_{33}^S — переход между третьими сингулярностями Ван Хова полупроводниковых SWCNT. Из Рисунка 47в видно, что при модификации SWCNT пики меняют свою форму и интенсивность. Это свидетельствует о том, что методом оптической спектроскопии можно изучать изменение электронных свойств SWCNT, например, оценить степень превращения металлических SWCNT в полупроводниковые при фторировании.

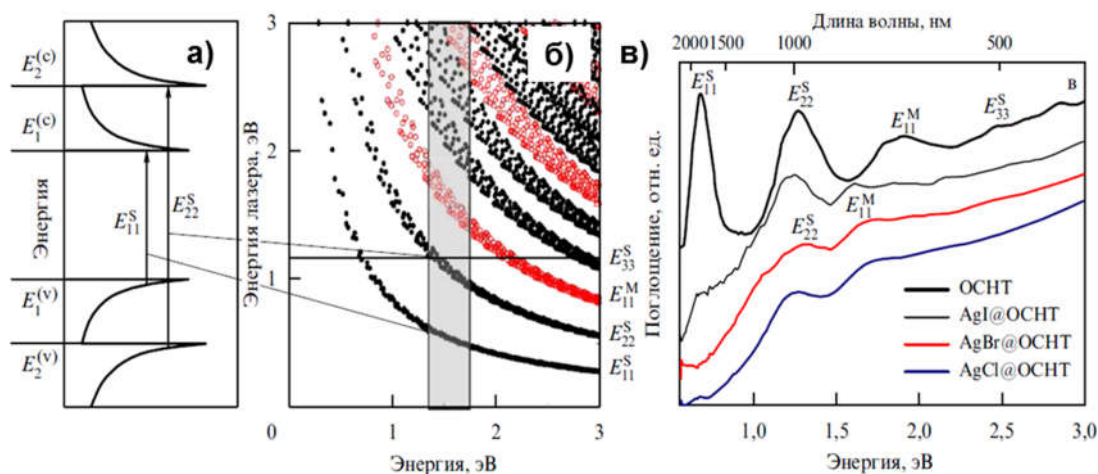


Рисунок 47. (а) схема зонной структуры полупроводниковых SWCNT и переходы между первыми и вторыми сингулярностями Ван Хофа. (б) зависимость энергии переходов от d_{CNT} , серым цветом обозначена область, соответствующая $d_{CNT} = 1,4 - 1,6$ нм [149], (в) спектры оптического поглощения исходных и модифицированных SWCNT [150].

КР-спектр SWCNT (Рисунок 48) тоже имеет некоторые характерные особенности, а именно наличие трех мод: RBM, D и G. RBM (радиальная дышащая мода) находится на частотах $< 200 \text{ см}^{-1}$ и соответствует полносимметричным колебаниям атомов углерода (A_{1g}). Положение пиков радиальной дышащей моды обратно пропорционально d_{CNT} , поэтому проведя анализ RBM-мод можно получить сведения о распределении нанотрубок по диаметру [151]. G-область располагается в районе $1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$ и соответствует колебаниям связи C–C в структуре графена (E_{2g}). G-область складывается из двух наиболее интенсивных мод G^+ и G^- . В КР спектре полупроводниковых SWCNT G-область представляет из себя узкий пик, описываемый функцией Лоренца, состоящий из G^+ -моды, которая относится к колебаниям вдоль оси SWCNT, и G^- -моды, которая связана с колебаниями вдоль диаметра нанотрубки. Для металлических SWCNT связь обратная, а G-мода имеет широкую асимметричную форму. Такой вид G-моды для металлических SWCNT обусловлен взаимодействием электронов и фононов (квантов энергии согласованного колебательного движения атомов в кристаллической решетке) вблизи уровня Ферми [152]. По сдвигам G-моды можно делать выводы о изменении электронных свойств SWCNT.

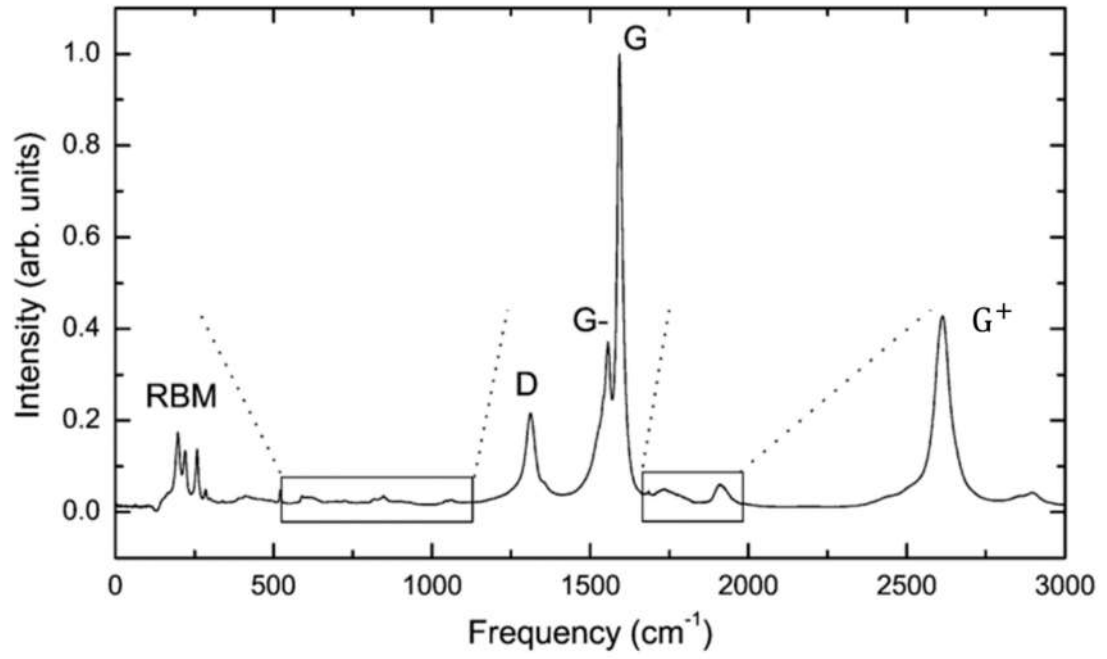


Рисунок 48. КР спектр SWCNT [153].

Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Изготовление фотовольтаических ячеек

Подложки/ITO ($\Omega = 20 \text{ Ом/см}^2$ (S101), Ossila) механически очищались в растворе ПАВ, потом подвергались ультразвуковой обработке в дистиллированной воде, ацетоне и этаноле. Затем подложки сушились потоком чистого воздуха и подвергались обработке УФ-озоном в течение 30 минут в кислородно-плазменной установке Atto (Diner, Германия) под давлением 0,3 торр.

PEDOT:PSS (Ossila) фильтровался через гидрофильный фильтр с размером пор 0,45 мкм и наносился методом центрифугирования на поверхность предварительно очищенных подложек на скорости 5500 об/мин в течение 30 секунд. Сразу после нанесения слой PEDOT:PSS отжигался при 140 °С в течение 10 минут на воздухе.

На активный слой наносился электропроводящий слой PFN (Ossila) методом центрифугирования на скорости 3500 об/мин в течение 60 секунд или LiF, который был нанесен в высоком вакууме (10^{-3} Па) на подложку при комнатной температуре с использованием молибденового испарителя со скоростью 0,20 Å/с. В качестве катода использовался металлический сплав (Bi/In/Sn = 32,5%/51%/16,5%, Rotometals), который наносился на активный слой методом капанья или Al, который напылялся в высоком вакууме (10^{-3} Па) на подложку при комнатной температуре с использованием молибденового испарителя.

Для измерения вольтамперных характеристик использовался потенциостат P-20X (Электрохимические приборы, Россия). В качестве источника света использовался светодиод CREE XM-L U3 с цветовой температурой 5000К. Свет от источника имеет близкий к солнечному свету спектр излучения (Приложение 1). Интенсивность света была откалибрована с использованием стандартного кремниевого солнечного элемента. Мощность источника света составляет 35 мВт/см².

2.2. Регистрация спектров оптического поглощения и люминесценции

Спектры поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах регистрировали с помощью спектрофотометра Ocean Optics USM 650.

Спектры оптического поглощения в ультрафиолетовом и ближнем инфракрасном диапазонах от 190 до 2500 нм регистрировались на спектрофотометре UV-3101 PCspectrophotometer (Shimadzu, Япония).

Спектры люминесценции регистрировали на спектрометре Fluorolog 3 (Horiba Jobin Yvon, Франция) с охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010, оснащённым фотоумножителем R2658, лампой непрерывного действия мощностью 450 Вт и двумя двойными монохроматорами. Абсолютные значения квантовых выходов были получены с использованием прибора Quanta-phi фирмы Fluorolog 3. Все данные о квантовом выходе были получены при длине волны возбуждения $\lambda = 500$ нм.

2.3. Атомно-силовая микроскопия

Для исследования морфологии пленок использовался АСМ (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме.

2.4. Циклическая вольтамперометрия

Для измерения циклических вольтамперограмм в насыщенном растворе веществ в дихлорметане использовался потенциостат Р-8 папо («Элинс», Польша) в комбинации с трехэлектродной ячейкой («Gamry»). В качестве сопутствующего электролита применяли 0,1 М гексафторфосфат тетрабутиламмония. В качестве рабочего, вспомогательного и электрода сравнения выбраны платиновый электрод (3 мм), платиновая проволока и хлорсеребряный электрод соответственно. Внутренний стандарт — ферроцен. Энергию LUMO оценивали из пика потенциала начала восстановления по формуле:

$$E_{LUMO} = -\left(E_{1/2}^{red} + 4,8\right) \text{ эВ} \quad (36)$$

Ширина запрещённой зоны оценивалась по спектру поглощения веществ в растворе в хлорбензоле с концентрацией 10^{-5} М. Спектр растворителя вычитался, чтобы избежать влияния поглощения от хлорбензола и кюветы.

2.5. Спектры стационарного светоиндуцированного ЭПР

Для получения образцов ЭПР использовались растворы в хлорбензоле PCDTBT или P3HT с PC₆₀BM, AT1 или s-SWCNT с массовым соотношением донор/акцептор 1:1 и общей концентрацией 20 мг/мл (в случае s-SWCNT массовое соотношение составляло 1% от массы донорного полимера P3HT). Растворы помещали в ампулу с наружным диаметром 4,8 мм и проводилось три цикла «заморозка-откачка-разморозка». Хлорбензол выпаривали в вакууме (10^{-1} Па), в результате чего на внутренней стенке ампулы образовалась плёнка композита.

Измерения ЭПР (CW) проводились на ЭПР-спектрометре ELEXSYS ESP-580E X-диапазона, оснащённым диэлектрическим резонатором ER 4118 X-MD-5. Использовался криостат Oxford Instruments CF 935. Температура устанавливалась с использованием жидкого азота.

2.6. Метод фото-CELIV

Для оценки подвижности носителей заряда был применен метод экстракции зарядов линейно возрастающим напряжением (фото-CELIV) [127].

Лазерный импульс с $\lambda = 532$ нм, длительностью 10 нс и плотностью падающей энергии 2 мДж/см² облучал образец, в течение 1 мкс до начала роста напряжения. После лазерной вспышки напряжение увеличивалось со скоростью 0,0167 В/мкс, а смещение напряжения устанавливалось на 0,44 В. В некоторых экспериментах лазерный импульс был выключен, что соответствует обычному (тёмному) режиму CELIV.

Толщина активного слоя измерялась с помощью интерферометрического профилометра MicroXAM-100 (KLA Tenkor).

2.7. Метод электронного спинового эха вне фазы

В экспериментах ЭСЭ вне фазы для облучения образца использовался лазер TECH-laser (ООО «Лазер-экспорт», Россия) с длиной волны 527 нм, длительностью импульса около 5 нс и частотой импульсов 1 кГц. Интенсивность лазерной вспышки составляла около 15 мкДж. Излучение попадало на образец через кварцевый световод, закреплённый при помощи держателя образца. Сигнал ЭСЭ создавался последовательностью СВЧ-импульсов: Вспышка –

DAF - $\pi/4$ - τ - π - τ - эхо. Здесь DAF – задержка после вспышки, номинальная длительность π -импульса составляла 24 нс. Такая последовательность СВЧ-импульсов оптимальна для детектирования сигнала ЭСЭ вне фазы у спин-коррелированных радикальных пар. Дополнительный импульс $\pi/2$ был добавлен до вспышки лазера, чтобы убрать сигнал от долгоживущих парамагнитных частиц (например, электронов в энергетических ловушках). Это необходимо, чтобы можно было обнаружить относительно слабый сигнал только от зарядов в CTS.

2.8. Сканирующая электронная микроскопия

СЭМ-изображения массивов F-MWCNT были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа SU1000 Flexsim II (Hitachi, Токио, Япония). F-MWCNT были закреплены с помощью токопроводящего скотча. Наблюдение за образцом проводилось с использованием детектора вторичных электронов при энергии электронного пучка 15 КэВ и давлении 30 Па.

2.9. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния света были получены с помощью дисперсионного рамановского микроскопа Bruker Senterra с возбуждением на длине волны 785 нм, рассеиванием на решетке с разрешением 1200 линий/мм и детектированием с помощью CCD-камеры Andor. Спектрометр работал с использованием щелевой апертуры 50x1000 мкм и спектрального разрешения приблизительно 3 см^{-1} . Использовался модифицированный микроскоп Olympus BX51 с объективом с большим рабочим расстоянием 50x. Используемые выходные мощности составляли 10 мВт и 100 мВт для образцов MWCNT и F-MWCNT соответственно. Спектры были получены в результате пяти сканирований со временем интегрирования 10 секунд.

Глава 3. ПРИЧИНЫ РАЗЛИЧИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК НА ОСНОВЕ НОВОГО АНТРАТИОФЕНОВОГО АКЦЕПТОРА И СТАНДАРТНОГО КОМПОЗИТА

3.1 Введение

В этой главе была исследована возможность использования нового нефуллеренового акцептора на основе антрадиофена АТ1 (синтез Баранов Д.С., ИХКГ СО РАН) в качестве замены производного фуллерена РСВМ. Для этого с помощью циклической вольтамперометрии было установлено, что значения энергии граничных МО акцептора АТ1 подходят для светоиндуцированного переноса электрона с донора РСДТВТ. С помощью спектров оптического поглощения было определено, что композит РСДТВТ/АТ1 обладает широким спектром поглощения в видимой области. Его морфология, исследованная методом АСМ, благоприятна для создания активного слоя. Кроме того, методами стационарной ЭПР-спектроскопии было установлено, что в этом композите происходит эффективная генерация зарядов.

Несмотря на то, что АТ1 обладает свойствами, предсказывающими его успешное использование в качестве акцептора электронов с донорным полимером РСДТВТ для создания эффективных фотоэлектрических устройств, параметры ячеек на основе РСДТВТ/АТ1 оказались заметно хуже, чем параметры ячеек на основе стандартного композита РСДТВТ/РС₆₀ВМ.

Для установления причин низкой эффективности ячеек на основе композита РСДТВТ/АТ1 был использован метод светоиндуцированного ЭПР (LEPR) и метод ЭСЭ вне фазы.

3.2 Описание эксперимента

Активные слои наносились методом центрифугирования на скорости 2000 об/мин в течение 60 секунд из растворов в хлорбензоле РСДТВТ:АТ1 или РСДТВТ:РС₆₀ВМ с массовым соотношением донора к акцептору 1:1 и с общей концентрацией 20 мг/мл .

Чтобы продемонстрировать потенциал нового акцептора на основе антрадиофена в качестве замены фуллерена, были изготовлены и измерены устройства с архитектурой ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:AT1/PFN/FM и ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₆₀BM/PFN/FM.

3.3 Результаты и обсуждения

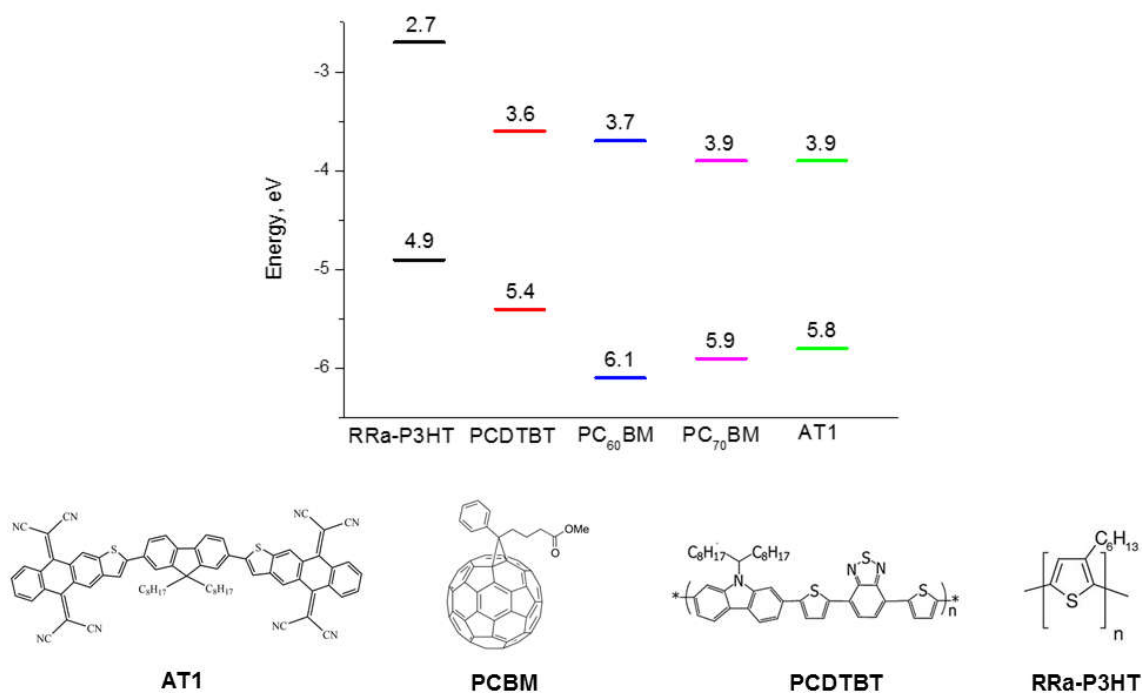


Рисунок 49. Энергия граничных МО и химическая структура используемых соединений. В одних экспериментах использовался PC₆₀BM, а в других — PC₇₀BM.

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) были изучены электрохимические свойства соединения AT1. Циклическая вольтамперограмма для AT1 представлена на Рисунке 50, а соответствующие электрохимические данные обобщены в Таблице 1. Экспериментальные энергии орбиталей акцептора AT1 имеют подходящие значение для светоиндуцированного переноса электрона с донора PCDTBT.

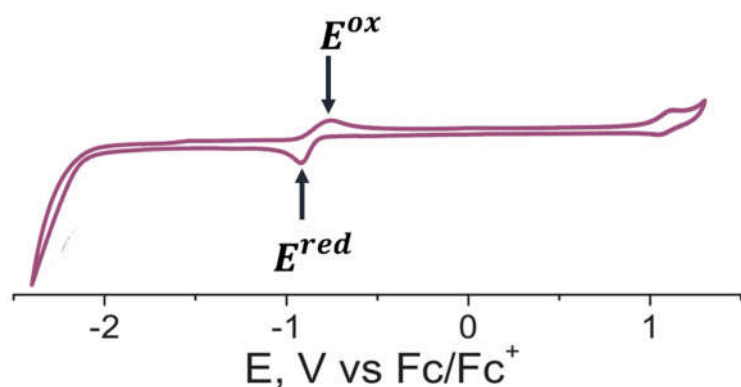


Рисунок 50. Циклическая вольтамперограмма соединения AT1 в насыщенном растворе CH_2Cl_2 .

Таблица 1. Электрохимические свойства соединения AT1 ($E_{1/2}^{\text{ox}}$ – полупотенциал окисления, $E_{1/2}^{\text{red}}$ – полупотенциал восстановления), все величины представлены в эВ.

	HOMO	LUMO	E_g	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ vs Fc/Fc ⁺	$E_{1/2}^{\text{red}}$ vs Fc/Fc ⁺
AT1	-5,77	-3,97	1,80	1,08	-0,83

Композит PCDTBT/AT1 имеет широкий спектр поглощения в видимой области (Рисунок 51).

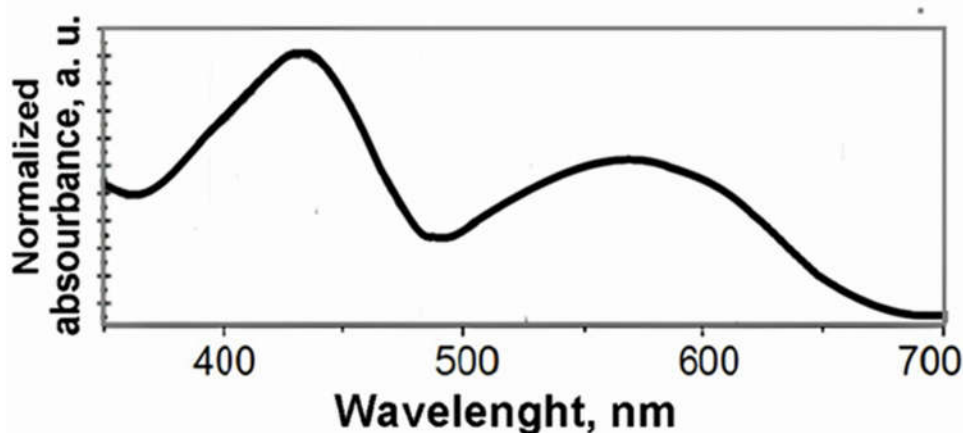


Рисунок 51. Спектр оптического поглощения плёнки композита PCDTBT/AT1, нанесенной из хлорбензола.

Согласно данным атомно-силовой микроскопии (АСМ), в композите PCDTBT/AT1 не наблюдается образование кристаллических структур, что может оказывать положительное влияние на морфологическую стабильность плёнки. RMS = 0,37 нм (RMS (PCDTBT:PCBM) = 1,7 нм. Предполагаемый размер доменов — 50-40 нм (PCDTBT:PCBM — 20-30 нм).

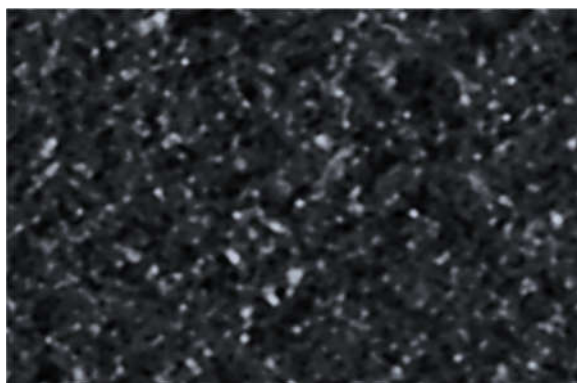


Рисунок 52. Изображение АСМ ($2 \times 1 \text{ мкм}^2$) пленки композита PCDTBT/AT1, нанесенной из раствора в хлорбензоле с массовым соотношением донора к акцептору и с общей концентрацией 20мг/мл.

Чтобы получить сведения о светоиндуцированной генерации свободных зарядов, были зарегистрированы спектры LEPR при 80К композитов PCDTBT/AT1 и PCDTBT/PC₆₀BM. Интенсивность светового ЭПР-сигнала в образце PCDTBT/AT1 более чем в десять раз превышает интенсивность темнового сигнала (Рисунок 3.5), что характерно для композитов, в которых происходит эффективное разделение зарядов [125]. Вероятно, наблюдаемая интенсивная линия LEPR является суперпозицией сигналов от аниона AT1⁻ и катиона PCDTBT⁺ с близкими значениями g-фактора и ширины линии.

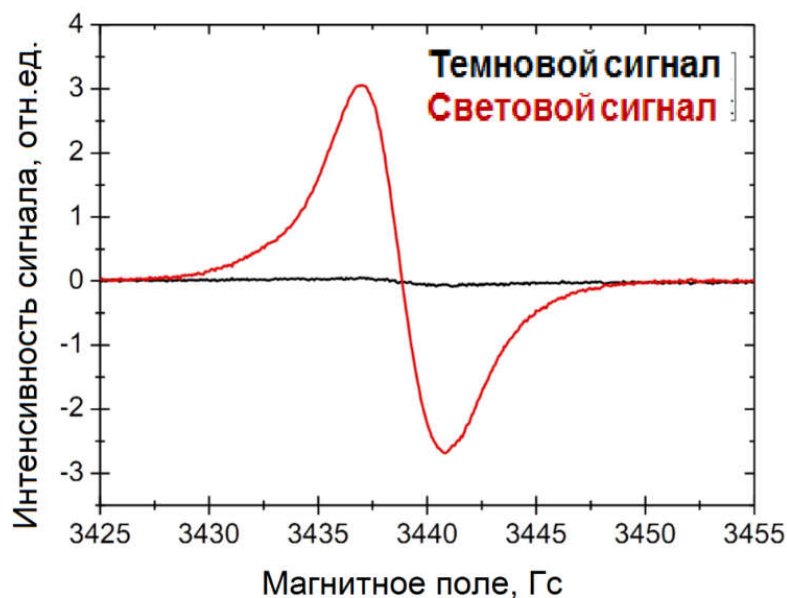


Рисунок 53. Спектры ЭПР для композита PCDTBT/AT1 измеренные в темноте (черная линия) и при освещении галогеновой лампой (красная линия) при температуре 80К.

Для исследования фотоэлектрических свойств были изготовлены устройства с архитектурой ITO/PEDOT:PSS/Активный слой/PFN/FM на основе композита PCDTBT/AT1 и PCDTBT/PC₆₀BM (данные суммированы в Таблице 3.2). Видно, что при замене производного

фуллерена на АТ1 значения J_{sc} , V_{oc} , FF и PCE ухудшились значительно. Более низкое значение V_{oc} может быть объяснено меньшей разницей между НОМО донора и LUMO акцептора (3,97 эВ для АТ1 и 3,7 эВ для PC₆₀BM). Но в то же время наблюдается резкое снижение J_{sc} и FF. Коэффициент экстинкции АТ1 больше, чем у PC₆₀BM (данные не приведены), морфология достаточно благоприятна для успешного разделения зарядов и их переноса к соответствующим электродам. Кроме того, судя по данным LEPR, можно предположить, что в композите PCDTBT/АТ1 происходит эффективное разделение фотоиндуцированных зарядов.

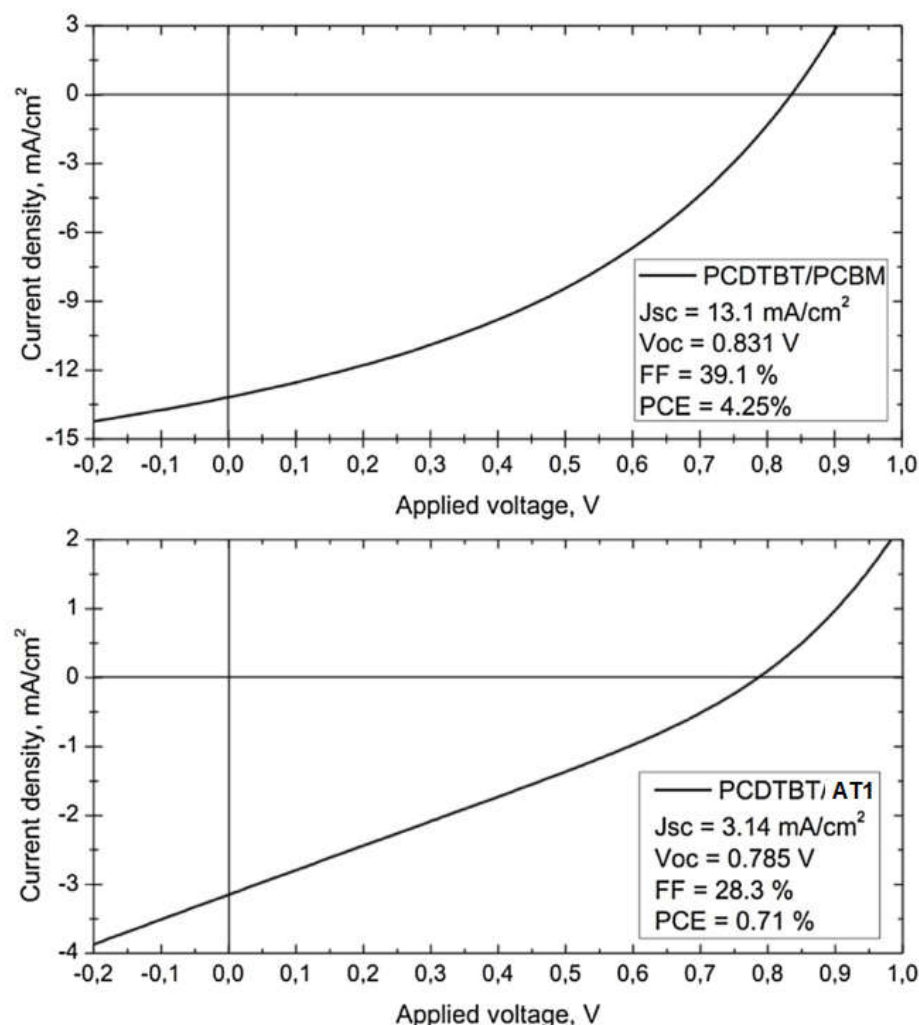


Рисунок 54. Вольтамперные характеристики лучших устройств на основе PCDTBT/PC₆₀BM (сверху) и PCDTBT/АТ1 (снизу).

Таблица 2. Вольтамперные параметры ячеек устройств с архитектурой ИТО/PEDOT:PSS/Активный слой/PFN/FM.

	J_{sc} , mA/cm ²	V_{oc} , V	FF, %	PCE, %
PCDTBT/PC₆₀BM	12.70 ± 0,30	0.86 ± 0,03	37.8 ± 1,4	4.12 ± 0,09
PCDTBT/АТ1	2.95 ± 0,26	0.76 ± 0,02	28.3 ± 0,4	0.64 ± 0,06

Для установления причин низкой эффективности фотоэлектрических устройств на основе нового акцептора были применены методы стационарного и импульсного ЭПР.

Температурная зависимость спадов LEPR в композите PCDTBT/AT1 показана на Рисунке 55. Известно, что интенсивность сигнала LEPR пропорциональна общей концентрации заряда в донорно-акцепторной смеси [121]. Спектры демонстрируют тенденцию к увеличению скорости спада с ростом температуры, что свидетельствует об увеличении скорости негеминальной рекомбинации, ограниченной диффузией заряда. Аналогичная зависимость для смеси PCDTBT/PC₆₀BM показана на Рисунке 56. Видно, что при 120К кривые для обоих композитов схожи, в то время как при более высоких температурах разница становится более заметной. Поскольку эти композиты отличаются только акцепторным компонентом, это уже указывает на меньшую подвижность электронов в AT1 по сравнению с PC₆₀BM.

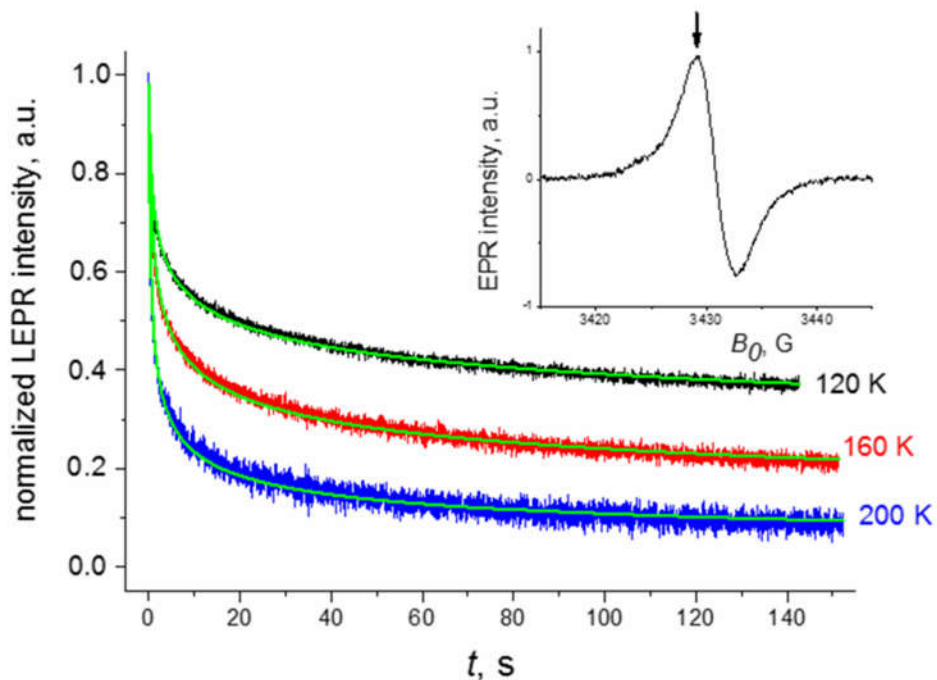


Рисунок 55. Кинетика спада LEPR для PCDTBT/AT1 при различных температурах и ее моделирование в соответствии с уравнением (12) (зеленая линия). Вставка: светоиндуцированный спектр ЭПР PCDTBT/ AT1, полученный при 120К, мощность СВЧ-излучения 0,63 мВт, амплитуда модуляции 1 Гс. Стрелка указывает спектральную позицию, в которой были измерены спады сигнала. Облучение: диодный лазер с $\lambda = 630$ нм, выходная мощность 30 мВт, частота СВЧ-излучения 9,62 ГГц.

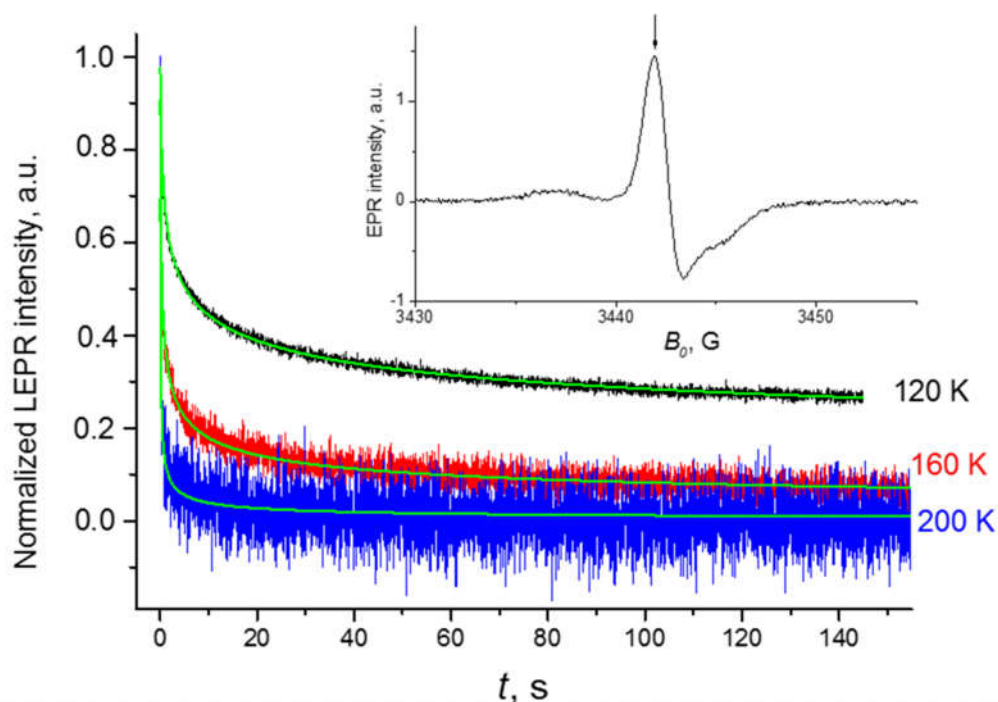


Рисунок 56. Кинетика спада LEPR для PCDTBT/PC₆₀BM при различных температурах и ее моделирование в соответствии с уравнением (12) (зеленая линия). Вставка: Спектр ЭПР PCDTBT/PC₆₀BM, полученный при температуре 120К, мощность СВЧ-излучения 6,3 мВт, амплитуда модуляции 1 Гс, частота СВЧ-излучения 9,6431 ГГц.

Кинетика спада LEPR может быть количественно проанализирована в рамках модели множественных ловушек, которая была изложена в разделе «Литературный обзор» (1.4 Кинетическая модель негеминальной рекомбинации).

Значение $E_0 = 0,06$ эВ, найденное для композита PCDTBT/AT1, значительно выше, чем $E_0 = 0,041$ эВ для композита PCDTBT/PC₆₀BM. Поскольку донорный компонент одинаков для обеих смесей, естественно связать изменение E_0 с акцепторным компонентом. Это значит, что более сильный энергетический беспорядок в AT1 приводит к более низкой подвижности электронов при комнатной температуре в AT1 по сравнению с PC₆₀BM.

Таблица 3. Рассчитанные по модели МТ параметры для композитов PCDTBT/AT1 и PCDTBT/PC₆₀BM при разных температурах.

Т, К	PCDTBT/AT1			PCDTBT/PC ₆₀ BM		
	α	E_0 , эВ	ρ	α	E_0 , эВ	ρ
120	0,14	0,072	8,14	0,19	0,053	6,26
160	0,23	0,060	5,34	0,34	0,041	3,94
200	0,34	0,051	3,94	0,52	0,033	2,92

В то время как негеминальная рекомбинация может быть исследована методом стационарного ЭПР при достаточно низкой температуре, геминальная рекомбинация

происходит намного быстрее и занимает микросекунды, что выходит за рамки разрешающей способности метода LEPR.

Для исследования геминальной рекомбинации в композите PCDTBT/AT1 был применён метод ЭСЭ вне фазы с импульсным лазерным возбуждением образца. Сигнал в этом эксперименте появляется исключительно благодаря корреляции между спинами электрона и дырки, составляющими CTS (состояние с переносом заряда).

На Рисунке 57 показаны два эхо-детектируемых спектра ЭСЭ (в фазе и вне фазы) композита PCDTBT/AT1, измеренных при $DAF = 200$ нс и 80К. Как и в случае со смесями полимер/фуллерен, ЭСЭ вне фазы представляет собой единую широкую линию, в то время как ЭСЭ в фазе показывает картину А/Э-поляризации (адсорбция/ эмиссия).

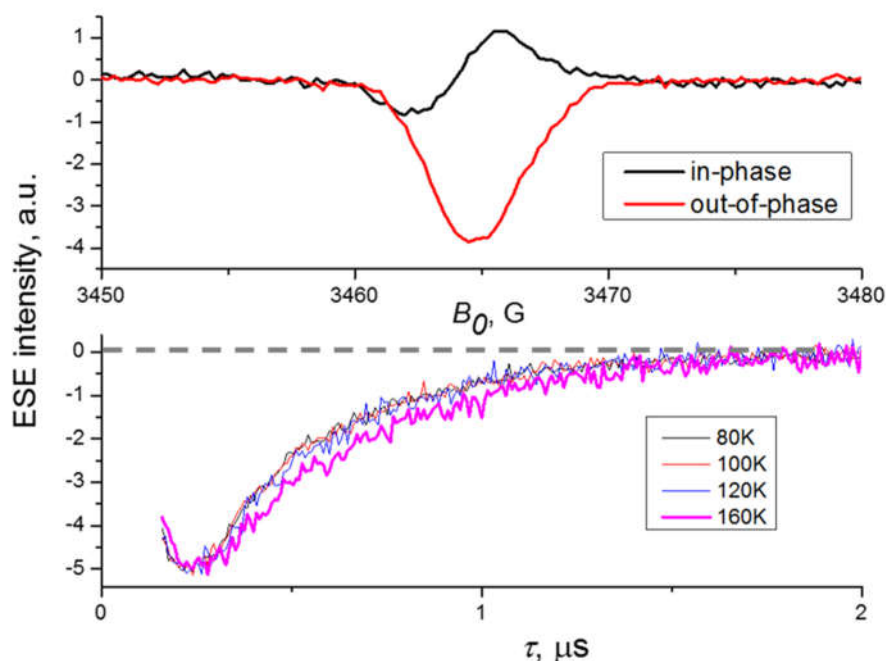


Рисунок 57. (Сверху) эхо-детектированные спектры ЭСЭ композита PCDTBT/AT1 в фазе (чёрная линия) и вне фазы (красная линия) при $T = 80\text{K}$, $T_{DAF} = 200$ нс, $\tau = 240$ нс. Вклад термализованных спинов светоиндуцированных зарядов зануляется микроволновым $\pi/2$ -импульсом, подаваемым за 3 мкс до лазерного импульса ($\lambda = 525$ нм, энергия вспышки 300 мкДж, частота повторения 1 кГц). (Снизу) эволюция сигналов спадов ЭСЭ вне фазы композита PCDTBT/AT1, измеренные при различных температурах с $DAF = 200$ нс при магнитном поле, соответствующем максимуму сигналу ЭСЭ вне фазы.

Эволюция индуцированного вспышкой лазера сигнала ЭСЭ вне фазы композита PCDTBT/AT1 с увеличением DAF при 80К показана на Рисунке 58.

Интенсивность сигнала ЭСЭ вне фазы, зависящая от задержки между микроволновыми импульсами, связана с функцией распределения по расстояниям (формула 30).

Смоделировав зависимость эха вне фазы от задержки между СВЧ-импульсами, можно получить распределение по расстояниям между светоиндуцированными зарядами. Значение $T_2 = 1,6$ мкс было получено в результате экспоненциальной аппроксимации спектра спада ЭСЭ в фазе.

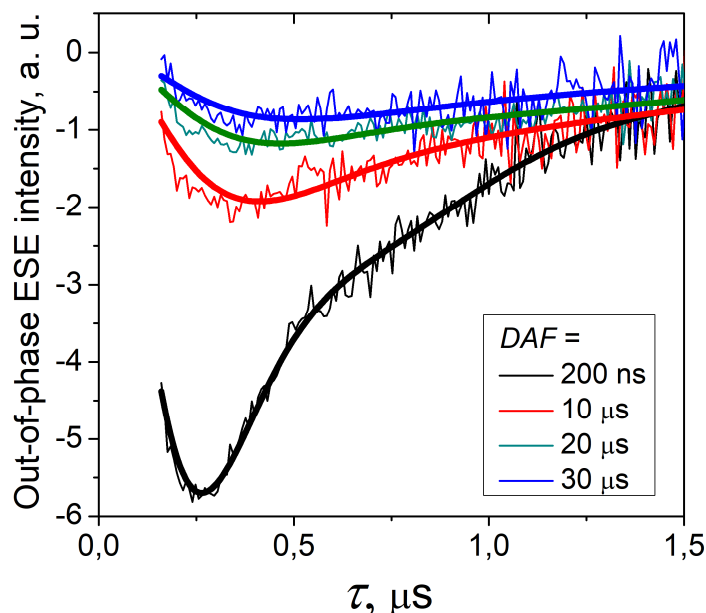


Рисунок 58. Экспериментальные и смоделированные с помощью уравнения 30 спады сигнала ЭСЭ вне фазы композита PCDTBT/AT1, полученные при 80К для различных значений DAF (200 нс, 10 мкс, 20 мкс, 30 мкс).

Начальному расстоянию между зарядами соответствует пик функции распределения — 2,3 нм для PCDTBT/AT1.

Максимум функции $G(r)$ смещается с 2,3 нм при наименьшем DAF = 200 нс до 3 нм при наибольшем DAF = 30 мкс. Характерное время распада СТ PCDTBT⁺/AT1⁻ на наиболее вероятном расстоянии электрон-дырка (около 10 мкс) заметно меньше, чем для PCDTBT⁺/PC₇₀BM⁻ (около 30 мкс). Это прямое следствие того, что начальное расстояние разделения зарядов мало в смеси PCDTBT/AT1. Принимая во внимание также медленную динамику СТС PCDTBT⁺/AT1⁻, ожидается, что выход свободных зарядов для этой смеси будет намного меньше единицы даже при комнатной температуре, в отличие от смеси PCDTBT/PC₇₀BM.

Пик смоделированной функции распределения по расстояниям находится в районе 2,3 нм. По сравнению с расстоянием между зарядами в композите PCDTBT/PC₇₀BM, которое было получено в работе [126] и составляло 4,5 нм, это очень мало. Чем меньше начальный разлет зарядов, тем они быстрее рекомбинируют, вследствие чего уменьшается ток, генерируемый фотовольтаической ячейкой, и, в конечном итоге, это приводит к уменьшению эффективности

устройств на основе композита PCDTBT/AT1 по сравнению с ячейками с активным слоем из PCDTBT/PC₇₀BM. Естественно предположить, что более короткое начальное расстояние между зарядами обусловлено более низкой подвижностью электронов в AT1 по сравнению с PCBM.

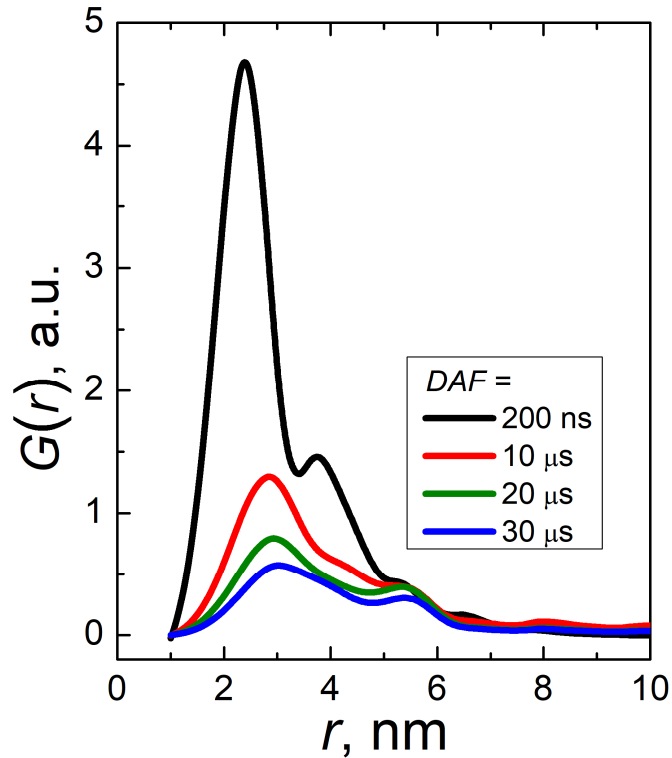


Рисунок 59. Функции распределения расстояний между зарядами в смеси PCDTBT/AT1 при различных временах задержки после лазерного возбуждения при 80К, полученные в результате численного моделирования спадов ЭСЭ вне фазы (Рисунок 58). Черные, красные, зелёные и синие линии соответствуют значениям DAF 200 нс, 10 мкс, 20 мкс, 30 мкс соответственно.

Для оценки подвижности электронов в AT1 и PC₆₀BM были изготовлены фотовольтаические ячейки с активными слоями RRa-P3HT/AT1 и RRa-P3HT/PC₆₀BM. RRa-P3HT в качестве донора был выбран, потому что его дырочная подвижность составляет $\mu_h = 6.5 * 10^{-6} \frac{cm^2}{V*s}$, что очень мало. Большинство полупроводниковых материалов имеют подвижности больше на несколько порядков. В рамках этого эксперимента полагается, что эффективная подвижность в композитах с RRa-P3HT будет определяться только акцептором. С помощью этого метода были получены значения эффективных подвижностей для устройства RRa-P3HT/AT1 с использованием соотношения:

$$\mu_{eff} = \frac{2d^2}{3At_m^2} \quad (37)$$

где d - толщина активного слоя (50 нм), A - скорость изменения напряжения [127].

Эффективная подвижность составила $\mu_{eff} = 3.5 * 10^{-6} \frac{cm^2}{V*s}$. Разница между световым и темновым сигналами CELIV для устройства ITO/PEDOT:PSS/RRa-P3HT:AT1/PFN/Al приведена в Приложении 2. Хотя дырочная подвижность в RRa-P3HT невелика, она все же может давать вклад в эффективную подвижность, поскольку, вероятно, что у AT1 сравнимая подвижность. Таким образом, мы рассматриваем полученное значение эффективной подвижности как верхний предел подвижности электронов в AT1. Эффективная подвижность для устройства RRa-P3HT:PC₆₀BM составила $\mu_{eff} = 2 * 10^{-5} \frac{cm^2}{V*s}$, что совпадает с данными, приведенными в литературе [128]. Это значение заметно выше, чем у устройства RRa-P3HT/AT1. Эти результаты хорошо объясняются низкой подвижностью электронов в фазе акцептора AT1 по сравнению с PC₆₀BM.

Кроме того, были проведены SCLC-эксперименты на устройствах с архитектурами ITO/Al/RRa-P3HT:AT1/Al и ITO/Al/RRa-P3HT:PC₆₀BM/Al для оценки подвижности электронов, в результате которых подвижность электронов составила $2 * 10^{-6} \frac{cm^2}{V*s}$ и $2 * 10^{-4} \frac{cm^2}{V*s}$ для AT1 и PC₆₀BM соответственно. Кривые SCLC приведены в Приложении 4. Хотя SCLC известен возможными ошибками в определении подвижности, сравнение AT1 и PC₆₀BM ясно показывает значительно меньшую подвижность электронов в AT1. Полученная подвижность электронов в AT1 заметно меньше, чем подвижность дырок в PCDTBT ($10^{-4} \frac{cm^2}{V*s}$) [129, 130, 131].

Таким образом, несбалансированная подвижность электронов и дырок является одним из возможных объяснений низкой эффективности устройств на основе композита PCDTBT/AT1. Однако соотношение подвижности дырок и электронов в этой смеси составляет не более 100, и в литературе имеются данные, показывающие, что устройства с таким соотношением подвижностей в донорно-акцепторном композите все еще могут быть довольно эффективными [129]. В данном случае низкая подвижность электронов, безусловно, увеличивает время прохождения электронов к катоду, но, с другой стороны, как видно из кинетики спада LEPR, дисбаланс подвижностей снижает скорость негеминатной рекомбинации, которая лимитируется диффузией медленных зарядов.

3.4 Заключение к Главе 3

Выявлены предпосылки для успешного использования акцептора на основе антрахиофена в качестве замены фуллерена:

- АТ1 имеет подходящие значения энергий граничных МО для светоиндуцированного переноса электрона с донорного полимера PCDTBT;
- композит PCDTBT/AT1 имеет достаточно широкий диапазон оптического поглощения;
- в композите наблюдается интенсивный сигнал светоиндуцированного ЭПР при 80К. Это указывает на эффективную генерацию свободных зарядов;
- сходство кинетик спадов сигнала ЭПР в композите PCDTBT/AT1 и PCDTBT/PC₆₀BM указывает на общий механизм рекомбинации зарядов;
- исследование морфологии тонких плёнок композита антрациофена с PCDTBT показало, что рельеф пленки достаточно ровный, что может оказать положительное влияние на фотоэлектрические свойства ячеек на основе этого композита.

Однако параметры ячеек с антрациофенами оказались заметно хуже, чем параметры ячеек на основе стандартного композита PCDTBT/PCBM.

С помощью методов стационарного светоиндуцированного ЭПР и метода ЭСЭ вне фазы удалось установить причины низкой эффективности устройств с АТ1. Кинетика спада LEPR в случае композита PCDTBT/AT1 медленнее, что в случае PCDTBT/PC₆₀BM, что говорит о более медленной негеминальной рекомбинации, однако энергетический беспорядок в PCDTBT/AT1 гораздо больше, что говорит о низкой подвижности электронов в фазе акцептора. Численным моделированием эволюции сигналов ЭСЭ вне фазы при малой задержке была получена функция распределения по расстояниям. По ее пику было определено начальное расстояние между зарядами в композите PCDTBT/AT1. Оно составляет 2,3 нм, тогда как в композите PCDTBT/PC₇₀BM заряды разносятся на 4,5 нм. Малое начальное расстояние между зарядами приводит к геминальной рекомбинации.

Ухудшение характеристик связано с более низкой подвижностью электронов в фазе АТ1 по сравнению с PC₇₀BM, что делает перенос заряда в активном слое несбалансированным.

В PCDTBT/AT1 по сравнению с PCDTBT/PCBM: средняя глубина ловушек больше, начальное расстояние между зарядами меньше, подвижность электронов в фазе акцептора ниже. В совокупности эти различия указывают на сильную геминальную рекомбинацию как на основную причину ухудшения характеристик. Фундаментальной причиной как низкой подвижности электронов в фазе АТ1, так и короткого начального расстояния между зарядами, является сильная локализация электронов в АТ1 по сравнению с PCBM.

Глава 4. ПРИЧИНЫ РАЗЛИЧИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В КАЧЕСТВЕ АКЦЕПТОРА И СТАНДАРТНОГО КОМПОЗИТА

4.1 Введение

Углеродные нанотрубки являются перспективным материалом для органической фотовольтаики. В частности, одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) могут быть использованы в качестве компонента в составе активных сред органических солнечных элементов. В таких устройствах для формирования объемного гетероперехода донор/акцептор обычно используются смеси полупроводникового полимера-донора с SWCNT в качестве акцептора [132]. Исходные SWCNT состоят из смеси полупроводниковых и металлических нанотрубок. Для того, чтобы не возникало омического контакта между катодом и анодом, необходимо избегать попадания в активный слой металлических SWCNT [133].

На данный момент существует множество стратегий по отделению полупроводниковых SWCNT от металлических. Однако все они представляют собой сложные многостадийные процедуры, вследствие чего такие обработанные SWCNT оказываются чрезвычайно дорогими, и их использование для крупномасштабного производства фотоэлектрических устройств будет затруднительно. Ковалентная химическая модификация, например, фторирование может относительно легко преобразовать металлические SWCNT в полупроводниковые благодаря изменению гибридизации атомов углерода с sp^2 на sp^3 .

Степень изменения электронных свойств SWCNT при фторировании зависит от степени фторирования и его характера, а также от диаметра нанотрубок [134]. Кроме того, ожидается, что фторирование уменьшит $E(LUMO)$ SWCNT, тем самым улучшит их акцепторные свойства.

В этой работе светоиндуцированное разделение зарядов в композитах из фторированных SWCNT (F-SWCNT-1) с донорным полимером P3HT подтверждено несколькими спектроскопическими методами, включая тушение люминесценции и светоиндуцированный ЭПР. Исследовано влияние на морфологию композитов добавления циклогексанона методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Также проведено сравнение характеристик фотоэлектрических устройств на основе композитов P3HT с SWCNT-1, F-SWCNT-1 и s-SWCNT.

Однако, несмотря на предпосылки возможного успешного использования s-SWCNT и F-SWCNT-1 в качестве акцепторов электронов в активной среде органических фотоэлементов, эффективности устройств на основе их композитов с РЗНТ оказались довольно низкими.

Чтобы выяснить причину относительно низких фотоэлектрических характеристик, было изучено светоиндуцированное состояние с переносом заряда методом ЭСЭ вне фазы. Для донорно–акцепторных систем метод ЭСЭ вне фазы позволяет определять начальное расстояние между положительным и отрицательным зарядами внутри геминатной пары с точностью до ангстрема.

4.2 Описание эксперимента

Очистка, обработка и фторирование SWCNT

Исходная смесь SWCNT (TUBALL) была приобретена у компании OCSiAl (Новосибирск, Россия). Средний диаметр трубок составлял 1,7–1,9 нм, средняя длина - 2 мкм.

Обработка SWCNT проводилась в несколько стадий. Первым этапом обработки трубок является их очистка от остатков металлического катализатора путем обработки соляной кислотой и последующей магнитной сепарации металлических частиц по методике [135]. Затем SWCNT подвергались отжигу в аргоне при 900 °С для удаления атомов кислорода, адсорбированных на поверхности. Далее навеску в 5 мг SWCNT подвергали воздействию ультразвука в о-дихлорбензоле (22 кГц, диспергатор УЗДН-1, рассеиваемая ультразвуковая мощность 100 Вт, объем раствора 25 мл, длительность обработки 30 мин). Затем дисперсия центрифугировалась (25000g, 30 мин), после чего пленка из SWCNT получалась путем фильтрации на водоструйной фильтровальной установке через мембранный фильтр из лавсана с диаметром пор 100 нм. Полученная пленка промывалась ацетоном. Полученный таким образом материал будет далее обозначен **SWCNT-1**.

После этого SWCNT-1 химически укорачивались наночастицами серебра согласно методике [136]. Далее проводили «мягкое» фторирование в парах BrF₃. Для этого образцы помещали в тефлоновый перфорированный субреактор, который располагался на подставке (не касаясь дна) в тефлоновом реакторе большего размера. На дно тефлонового реактора наливался BrF₃. Фторирование проводилось в течение 24 ч, после этого пленки F-SWCNT продували током газообразного азота еще в течение 24 ч для удаления остатков BrF₃. Полученный таким образом материал будет далее обозначен **F-SWCNT-1**.

Элементный состав F-SWCNT-1 определялся методом локального рентгеноспектрального анализа в энергодисперсионном варианте регистрации спектра на растровом электронном микроскопе «Hitachi-3400N» (Япония) с ускоряющим напряжением 10 кВ.

Выделенные полупроводниковые SWCNT (99,9% полупроводниковых структур, диаметр 1,2-1,7 нм, длина 0,3–5 мкм) были приобретены у NanoIntegris Inc. Этот материал далее будет обозначен s-SWCNT.

Для оптических и морфологических исследований использовались растворы 10 мг РЗНТ и 0,2 мг SWCNT-1 либо F-SWCNT-1 в 1 мл о-дихлорбензола. В некоторые растворы, содержащие F-SWCNT-1, добавлялся 0,1 мл циклогексанона. Пленки наносились на кварцевую подложку методом центрифугирования при 2000 об/мин в течение 30 секунд.

Для получения образцов ЭПР композита РЗНТ/F-SWCNT-1 использовался раствор 10 мг РЗНТ и 0,1 мг F-SWCNT-1 в 1 мл о-дихлорбензола. Далее раствор подвергался ультразвуковой обработке с помощью ультразвуковой ванны QSonica LLC XL-2000 с выходной мощностью 3 Вт. Затем раствор в объеме 100 мкл был помещен в ампулу для ЭПР с наружным диаметром 4,8 мм и проводились три цикла «заморозка-откачка-разморозка» с помощью насоса, после чего растворитель выпарился и композит РЗНТ/ F-SWCNT-1 (массовое соотношение 100:1) оказывался нанесен на стенки ампулы пленкой.

Для исследования фотоэлектрических свойств SWCNT-1 и F-SWCNT-1 были изготовлены устройства с архитектурой ITO/PEDOT: PSS/Активный слой/PFN/Al.

Очистка подложек с ITO и нанесение PEDOT:PSS проводились согласно методике, описанной в Главе 2. Фотоэлектрические устройства изготавливались в перчаточном боксе с инертной атмосферой (азот).

Растворы для активной среды были приготовлены путем мягкого диспергирования 10 мг РЗНТ и 0,2 мг F-SWCNT-1 в 1 мл о-дихлорбензола в течение 5 мин в ультразвуковой ванне. Активные слои наносились из раствора на скорости 2000 об/мин в течение 300 секунд. Сразу после нанесения активные слои отжигались при температуре 120 °С при 100 торр .

В качестве катода здесь использовался Al. Алюминиевый электрод толщиной 300 нм напылялся в высоком вакууме (10^{-3} Па) на подложку при комнатной температуре с использованием молибденового испарителя.

Фотовольтаические ячейки были инкапсулированы эпоксидной смолой и стеклом фирмы Ossilla.

4.3 Результаты и обсуждения

Элементный состав SWCNT-1 и F-SWCNT-1 приведен в таблице 3.1. Согласно этим данным, исходные нанотрубки состоят в основном из углерода, с небольшой примесью кислорода. Функционализация SWCNT в парах BrF_3 приводит к высокой степени фторирования (около 17 ат.%), а также к присоединению небольшого количества атомов брома. Длительное (в течение 1 часа) диспергирование F-SWCNT-1 вызывает замещение значительной части атомов фтора на кислород. Вероятно, это происходит при взаимодействии F-SWCNT-1 с молекулами кислорода, растворенными в *o*-дихлорбензоле. Диспергирование F-SWCNT-1 в течение короткого времени (менее 5 мин) не приводит к существенной потере атомов фтора (данные не приведены).

Таблица 4. Оценка элементного состава SWCNT-1 после предварительной очистки, F-SWCNT-1 до диспергирования и F-SWCNT-1 после интенсивного ультразвукового диспергирования в *o*-дихлорбензоле по данным локального рентгеноспектрального анализа в энергодисперсионном варианте регистрации спектра.

Элемент	Содержание (ат.%)		
	SWCNT-1	F-SWCNT-1	F-SWCNT-1 до диспергирования
C	99,43	77,90	82,31
O	—	2,22	12,46
F	—	17,31	2,58
Br	—	1,30	1,33

Размер нанотрубок в исходной смеси был довольно велик, однако применение разработанной методики обработки SWCNT позволило получить смесь, значительную часть которой составляли индивидуальные нанотрубки с диаметром 1—2 нм, имеются также жгуты с диаметром до 6 нм.

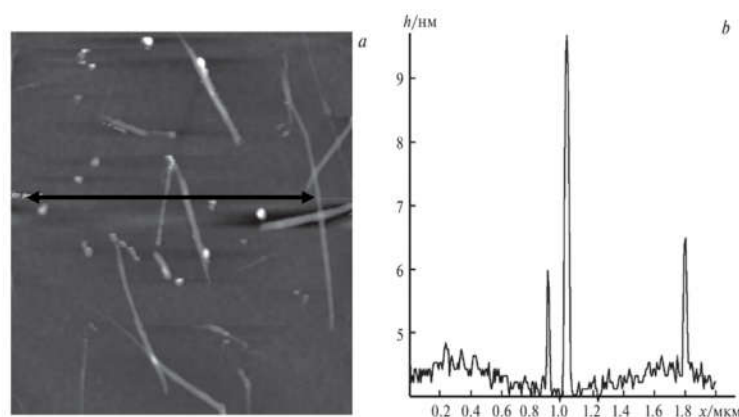


Рисунок 60. (а) АСМ-изображение индивидуализованных F-CNT-1 на кремниевой подложке и (б) профиль этого изображения по высоте вдоль горизонтальной линии.

Согласно данным ЦВА, F-SWCNT-1 имеют необратимый пик восстановления в районе $-0,9$ В относительно ферроцена. Энергия LUMO, оцененная из потенциала начала восстановления, составила примерно $-4,3$ эВ (Рисунок 61). Начало оптического поглощения в спектре F-SWCNT-1 наблюдается при длине волны 1200 нм (Рисунок 63), что означает, что ширина запрещенной зоны составляет около $1,0$ эВ. С использованием значения энергетического зазора между HOMO и LUMO оценено значение энергии HOMO: $-5,3$ эВ. Данные значения указывают на возможность переноса электрона под действием света с F-SWCNT-1 на РЗНТ (его энергии граничных МО: $-3,2$ эВ и $-5,2$ эВ. На кривых ЦВА F-SWCNT-1 пик восстановления отсутствует, что объясняется омическим контактом с электродом, создаваемым металлическими SWCNT. Эти данные указывают на превращение значительной части SWCNT из металлических в полупроводниковые при фторировании.

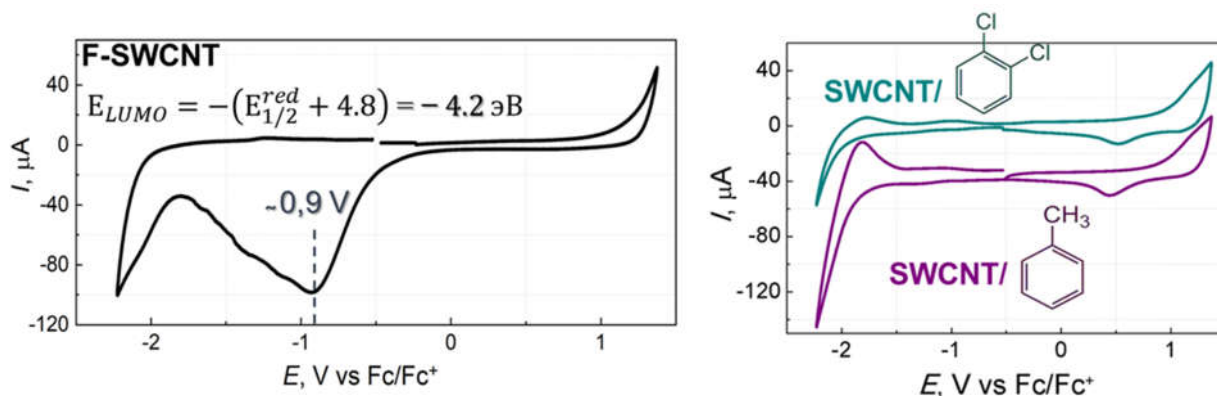


Рисунок 61. (Слева) циклическая вольтамперограмма F-SWCNT-1, осажденных из суспензии в толуоле на поверхность платинового электрода в виде пленки. (Справа) циклические вольтамперограммы SWCNT-1, осажденных из суспензии в о-дихлорбензоле (фиолетовая кривая) и толуоле (зеленая кривая) на электрод в виде пленки.

На Рисунке 62 представлены АСМ-изображения композита РЗНТ/F-SWCNT-1 с добавлением циклогексанона (к суспензии на этапе приготовления раствора) и без него. В пленке композита без циклогексанона видны агрегаты нескольких пучков F-SWCNT-1 с некоторой примесью РЗНТ длиной в 1 мкм и шириной $50-100$ нм. Это свидетельствует о плохой смешиваемости РЗНТ и F-SWCNT-1. Морфология композита резко меняется при добавлении циклогексанона (Рисунок 62 с, d). Видны изолированные пучки F-SWCNT-1 длиной в несколько микрометров, ширина которых варьируется от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Из Рисунка 62 можно отметить, что поверхность пленки достаточно гладкая для использования этого композита в качестве активной среды в фотоэлектрических устройствах (шероховатость RMS около 20 нм).

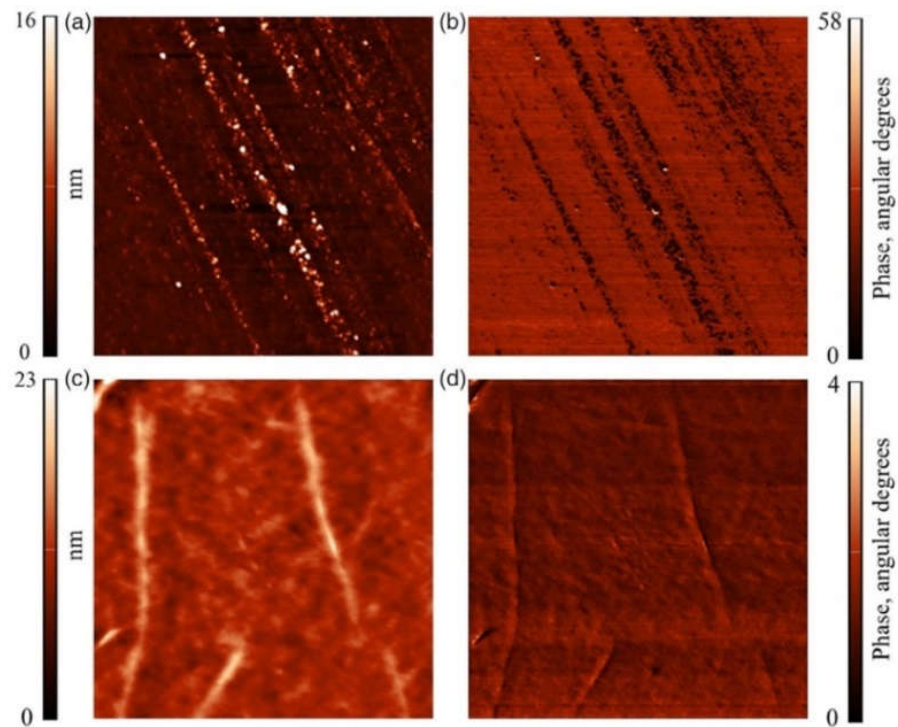


Рисунок 62. а, б) АСМ-изображения пленок композита РЗНТ/Ф-SWCNT-1 и с, д) пленок композита РЗНТ/Ф-SWCNT-1 с добавлением циклогексанона к раствору, из которого наносилась пленка.

На Рисунке 63 показано, что спектр оптического поглощения SWCNT в видимом и инфракрасном диапазонах резко меняется при фторировании. В диапазоне 600-2500 нм спектры исходной смеси SWCNT демонстрируют три широкие полосы Ван-Хова, соответствующие электронным переходам между валентной зоной и зоной проводимости для металлических (M11) и полупроводниковых (S11 и S22) SWCNT. Фторирование SWCNT приводит к исчезновению полос Ван-Хова. По-видимому, этот эффект связан с прикреплением атомов фтора к поверхности SWCNT, что приводит к нарушению электронной плотности на SWCNT. Отсутствие полосы M11 в спектре F-SWCNT-1 означает, что практически все SWCNT при фторировании теряют металлические свойства.

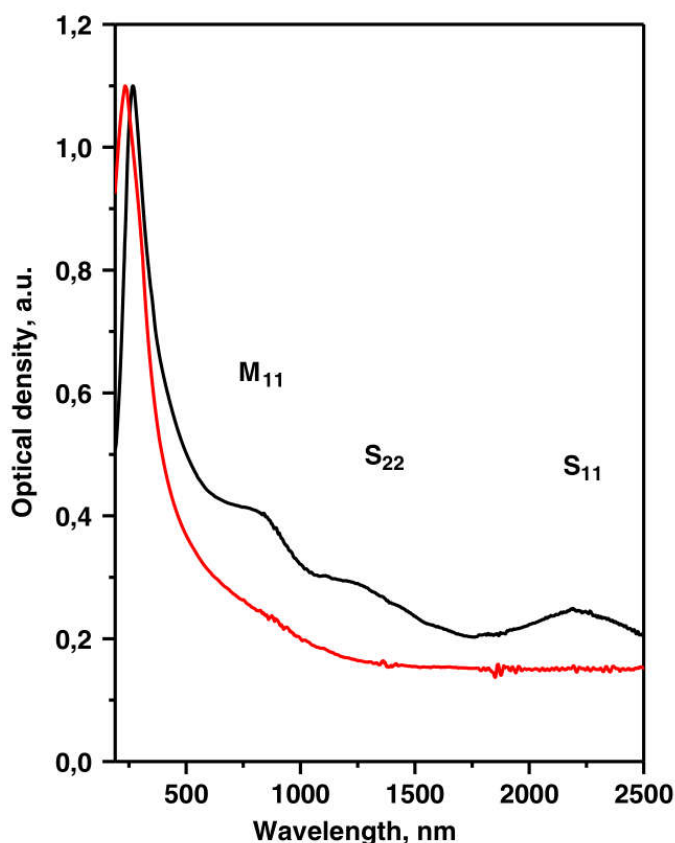


Рисунок 63. Оптические спектры смеси фторированных и металлических SWCNT (SWCNT-1 черная линия, F-SWCNT-1 красная линия).

На Рисунке 64 (а) показаны спектры поглощения пленок чистого РЗНТ, РЗНТ/F-SWCNT-1 и РЗНТ/F-SWCNT-1 с добавлением циклогексанола. Спектры композитов сильно схожи со спектрами чистого РЗНТ. Таким образом, вклад F-SWCNT-1 в поглощение в видимом диапазоне незначителен. Как показано на Рисунке 64 б, спектр люминесценции РЗНТ изменяется при добавлении F-SWCNT-1. Кроме того, он изменяется по-разному, в зависимости от того, был ли добавлен циклогексанол в смесь РЗНТ/F-SWCNT-1 или нет.

Абсолютные интенсивности люминесценции нельзя сравнивать напрямую, поскольку толщина пленки чистого полимера и композитов могут отличаться. Вместо этого сравнивали квантовый выход люминесценции: для чистого РЗНТ и смеси РЗНТ/F-SWCNT-1 было получено почти одинаковое значение $\phi = 0,03\%$, что говорит о неэффективном тушении экситонов в этом композите, однако для композита РЗНТ/F-SWCNT-1 с добавкой циклогексанола было получено значение $\phi = 0,02\%$, что позволяет предположить, что в этом случае около 30% экситонов РЗНТ тушатся F-SWCNT-1. Этот результат объясняется тем, что в композите РЗНТ/F-SWCNT-1 сильно агрегируют нанотрубки, что ослабляет их взаимодействие с полимером, в то время как в композите с добавкой циклогексанола эти агрегаты становятся гораздо меньше, поскольку циклогексанол приводит к наматыванию полимера на F-SWCNT-1.

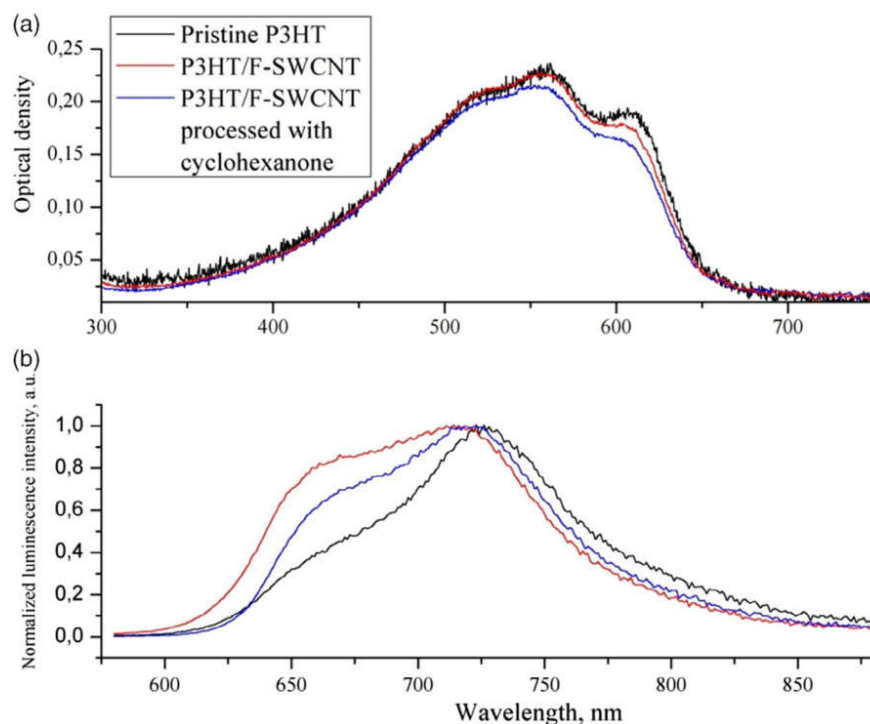


Рисунок 64. а) Спектры оптического поглощения и б) спектры люминесценции пленок из смеси РЗНТ/F-SWCNT-1 (красная линия), РЗНТ/F-SWCNT-1 с добавлением циклогексанона (синяя линия) и чистого РЗНТ (черная линия).

Был зарегистрирован спектр ЭПР образца F-SWCNT-1 без РЗНТ в смеси о-дихлорбензол и 1-бромнафталин (1:1 по объему) в темноте, а затем образец облучался светом (Приложение 4). Сигнал LEPR довольно слаб и может быть виден только при относительно высокой микроволновой мощности (2 мВт). Он едва заметен при мощности СВЧ-излучения 0,02 мВт — оптимальной для измерения LEPR в донорно-акцепторных композитах. Также были зарегистрированы спектры LEPR для чистого РЗНТ и композита РЗНТ/F-SWCNT-1 (Приложение 5) из которых видно, что в светоиндуцированном спектре композита РЗНТ/F-SWCNT-1 происходит очень небольшое увеличение линии с $g = 2,003$ по сравнению со спектром для чистого РЗНТ. Таким образом, судя по LEPR нельзя утверждать, что в композите РЗНТ/F-SWCNT-1 происходит эффективная светоиндуцированная генерация свободных зарядов.

Чтобы количественно оценить эффект светоиндуцированного разделения зарядов в системе РЗНТ/F-SWCNT-1, если оно имеет место быть, была получена зависимость интенсивности светоиндуцированного сигнала от содержания F-SWCNT-1 в смеси РЗНТ/F-SWCNT-1. Аналогичный подход был использован в работе [137] для количественной оценки светоиндуцированного разделения зарядов в смесях РЗНТ и необработанной смеси металлических и полупроводниковых SWCNT. Тенденция к росту зависимости светоиндуцированного сигнала от концентрации F-SWCNT-1 (вставка на Рисунке 65) возможно

свидетельствует о малоэффективном разделении фотоиндуцированных зарядов в композите P3HT/F-SWCNT-1.

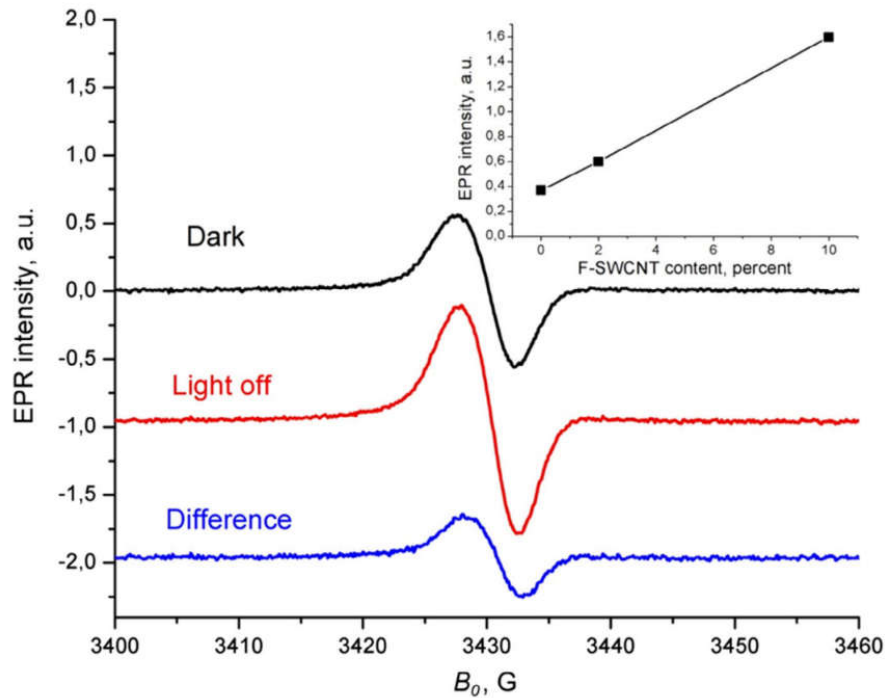


Рисунок 65. Темновой (черная линия), световой (красная линия) и фотоиндуцированный (синяя линия) спектры ЭПР раствора смеси P3HT/F-SWCNT-1 в о-дихлорбензол/1-бромнафталин (2% F-SWCNT-1 от массы полимера, концентрация P3HT 3,5 мг/мл). Мощность СВЧ-излучения 0,02 мВт; амплитуда модуляции 2 Гс. температура 80 К. Вставка: зависимость интенсивности спектра от содержания F-SWCNT-1.

Были изготовлены и измерены устройства с архитектурой ITO/PEDOT:PSS/ Активный слой/PFN/Al. Устройство на основе P3HT/s-SWCNT имеет небольшой, но поддающийся измерению ток короткого замыкания, но очень низкое значение напряжения холостого хода. Устройство P3HT/F-SWCNT-1 демонстрирует более высокие значения всех характеристик, по сравнению с P3HT/s-SWCNT, кроме фактора заполнения (Таблица 5). Относительно низкое значение J_{sc} для устройства P3HT/F-SWCNT-1 может быть объяснено неполным диспергированием F-SWCNT-1.

Таблица 5. Вольтамперные характеристики лучших устройств с архитектурой ITO/PEDOT:PSS/ Активный слой/PFN/Al.

	J_{sc} , mA/cm^2	V_{oc} , В	FF, %	PCE, %
P3HT/s-SWCNT (2%)	0,006	0,022	23,7	0,003
P3HT/F-SWCNT-1 (2%)	0,014	0,410	21,6	0,127

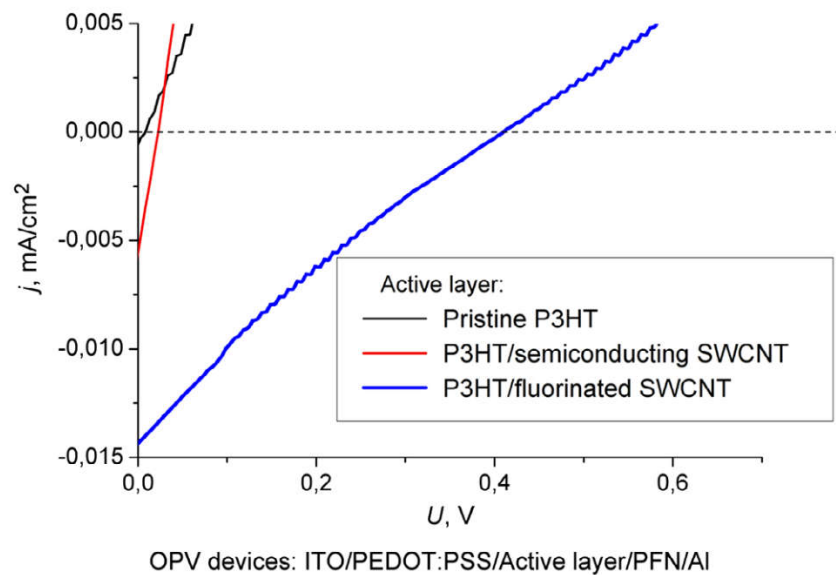


Рисунок 66. Вольтамперные характеристики устройств на основе P3HT (черная кривая), P3HT/s-SWCNT (красная кривая) и P3HT/F-SWCNT-1 (синяя кривая).

Следует отметить, что описанные ранее устройства были изготовлены без добавления циклогексанона в раствор P3HT/s-SWCNT или P3HT/F-SWCNT-1. Добавление циклогексанона к смеси P3HT/F-SWCNT-1 значительно изменяет фотоэлектрические свойства устройства на основе этого композита (J_{sc} , снизился до $0,01 \text{ mA/cm}^2$, а V_{oc} снизилось до 100 mV). Однако несмотря на то, что эффект от добавки циклогексанона в целом оказался неблагоприятным для данного композита, он показывает, что на характеристики устройств можно влиять путем настройки условий обработки активного слоя (Приложение 6).

На Рисунке 67 приведены эхо-детектируемые спектры ЭПР композита P3HT/s-SWCNT в темноте и при непрерывном освещении. Темновой сигнал в фазе представляет собой бесструктурную линию с центром в точке $g = 2,0035$. Ее интенсивность слегка увеличивалась при непрерывном освещении. Очень похожее поведение было обнаружено для пленки чистого P3HT при идентичных условиях, что, вероятно, вызвано стабилизацией светоиндуцированных зарядов на дефектах P3HT. Это позволяет предположить, что темновой ЭПР-сигнал вызван наличием парамагнитных частиц в P3HT, которые выдержали отжиг в высоком вакууме. Сигнал ЭСЭ в фазе при облучении светом для P3HT/s-SWCNT практически не отличается от темнового сигнала. Для композита P3HT/PC₆₀BM световой сигнал намного сильнее, чем сигнал в темноте, и можно наблюдать отдельные линии для P3HT⁺ и PC₆₀BM [138].

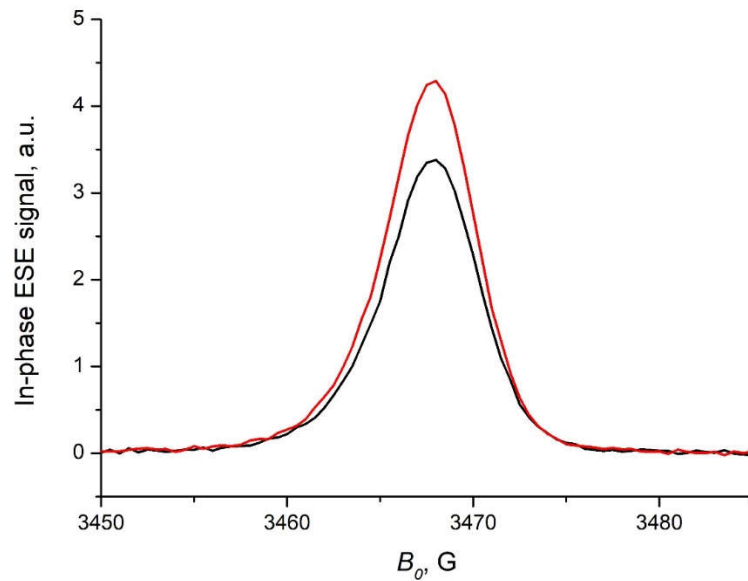


Рисунок 67. Эхо-детектированные спектры ЭПР пленки композита PZNT/s-SWCNT. Получены при 80К в темноте (черная линия) и при непрерывном освещении (красная линия).

Эхо-детектированные спектры ЭПР композита PZNT/s-SWCNT полученные при импульсном лазерном возбуждении, показаны на Рисунке 68. Спектры, полученные при синхронизации лазерного и микроволнового импульсов с небольшой задержкой после вспышки ($DAF = 200$ нс), представляют собой суперпозицию двух вкладов. Первый вклад вносят парамагнитные частицы, генерируемые лазерной вспышкой, непосредственно предшествующей формирующей эхо последовательности из двух импульсов, которые могут быть как свободными зарядами, так и CTS. Они могут нести неравновесную спиновую поляризацию. Второй вклад вносят стабильные парамагнитные дефекты и парамагнитные частицы, фотоаккумулированные в результате большого количества предшествующих лазерных вспышек. Эти частицы находятся в тепловом равновесии. Поскольку время жизни CTS в этой системе (около 10 мкс) намного короче времени повторения вспышек в наших экспериментах (1 мс), спектр, записанный без синхронизации лазера и микроволновых импульсов, содержит только частицы в тепловом равновесии, а вклад CTS в этот сигнал был очень мал. Следовательно, разница между спектрами, записанными с синхронизацией лазерного излучения и СВЧ-импульсов и без нее, содержит только сигнал частиц, генерируемых одиночным лазерным импульсом. Фазовый компонент спектра определялся суммарной поляризацией этих частиц. Разность интенсивностей с синхронизацией и без вне фазы определяется исключительно состоянием с переносом заряда. Как описано выше, сигнал вне фазы возник из-за корреляции между спином электрона и дыркой, которые образуют CTS. Поэтому составляющая спектра вне фазы, полученная без синхронизации лазерного и микроволнового импульсов (нижняя панель

Рисунка 68), содержит только шум. Поскольку сигнал вне фазы затухал в течение нескольких микросекунд после лазерной вспышки, вероятность того, что последовательность микроволновых импульсов, регистрирующих эхо, попадет в этот интервал, была очень низкой в отсутствие синхронизации. Следовательно, для подавляющего большинства реализаций этой последовательности импульсов вклад $\text{CTS P3HT}^+/\text{s-SWCNT}^-$ в сигнал ЭСЭ будет равен нулю.

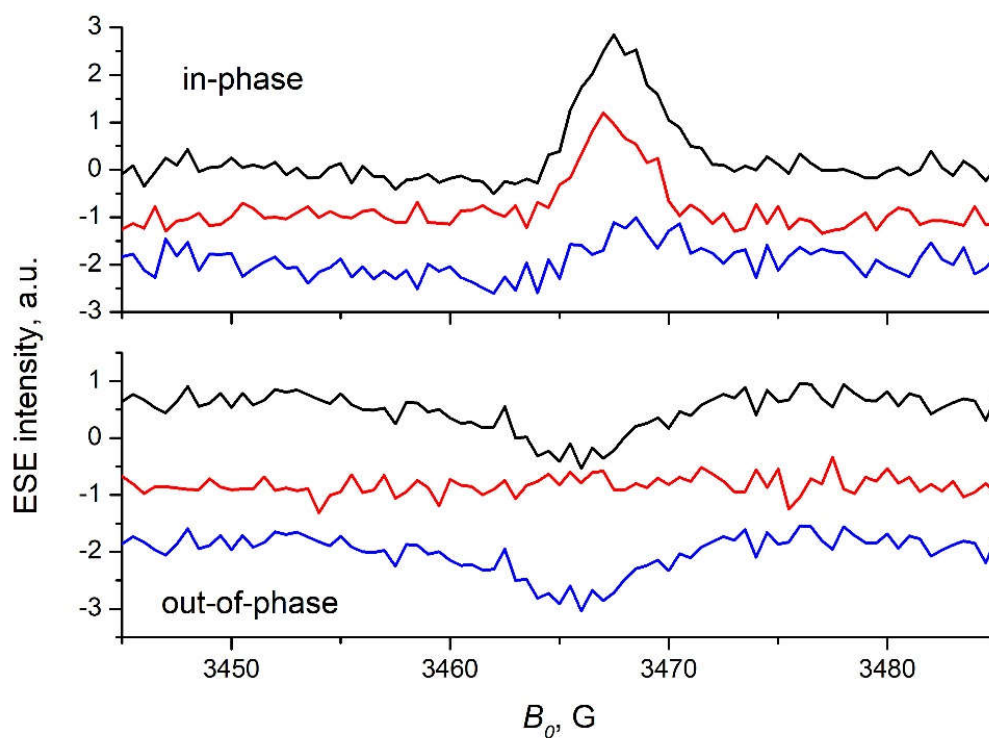


Рисунок 68. Эхо-детектированные спектры ЭПР композита P3HT/s-SWCNT с синхронизацией в фазе (сверху) и вне фазы (снизу). Спектры сняты при 30 К при импульсном лазерном возбуждении с задержкой после вспышки 200 нс. Спектры, полученные при синхронизации лазерного и СВЧ-импульсов (черные линии), без синхронизации (красные линии) и их разности (синие линии).

Сигнал ЭСЭ вне фазы представляет собой одну линию, подобную той, что наблюдается в других органических композитах. Это наблюдение подразумевает, что механизм фотогенерации заряда в композите P3HT/s-SWCNT аналогичен механизму для стандартных полимер/фуллереновых композитов. Это также исключает предположение о том, что при фотовозбуждении композита P3HT/s-SWCNT не образуется CTS.

Спад сигнала ЭСЭ вне фазы был смоделирован с использованием того же подхода, что и в главе 2 (Рисунок 69) [139]. Время поперечной релаксации $T_2 = 1,5$ мкс было определено экспоненциальной аппроксимацией эволюции сигнала ЭСЭ в фазе при увеличении τ между СВЧ-импульсами.

Как видно на Рисунке 70 в чистом РЗНТ в идентичных условиях не наблюдается сигнала вне фазы, что свидетельствует о том, что всеми светоиндуцированными процессами, за исключением переноса заряда от РЗНТ к s-SWCNT, можно пренебречь при моделировании ЭСЭ вне фазы.

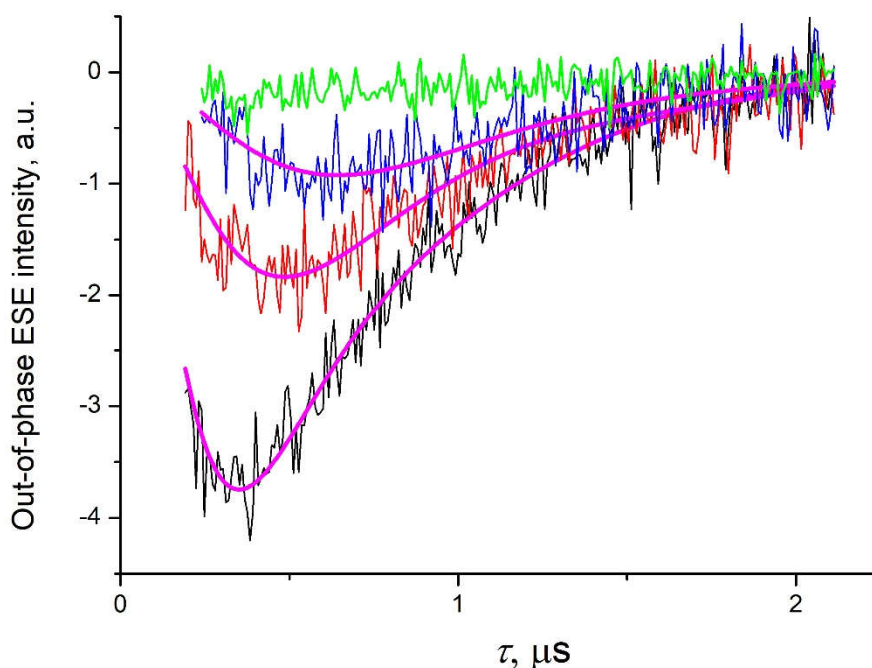


Рисунок 70. Экспериментальные снятые при 30К с $DAF = 200$ нс (черная линия), $DAF = 10$ мкс (красная линия) и $DAF = 30$ мкс (синяя линия) и смоделированные по формуле 30 (пурпурные линии) спады сигнала ЭСЭ вне фазы композита РЗНТ/s-SWCNT. Зеленой линией показан спад сигнала ЭСЭ вне фазы чистой пленки РЗНТ, снятый при температуре 30К с $DAF = 200$ нс.

На Рисунке 71 показана функция распределения по расстояниям между компонентами CTS РЗНТ⁺/s-SWCNT⁻. Начальному расстоянию между зарядами соответствует пик функции распределения. Тенденция к увеличению расстояния с увеличением DAF аналогична для CTS в других органических донорно-акцепторных композитах [138]. Однако затухание $G(R)$ с увеличением DAF заметно быстрее, чем для PCDTBT/PC₇₀BM. Предположительно, это связано с более быстрой геминальной рекомбинацией РЗНТ⁺/s-SWCNT⁻. Кроме того, наиболее вероятное расстояние начального разделения зарядов — 2,5 нм, что соответствует максимуму плотности распределения для $DAF = 200$ нс на рисунке 71, меньше соответствующего значения для PCDTBT/PC₇₀BM — 4,5 нм. Быстрая рекомбинация объясняет низкий выход светоиндуцированных свободных зарядов в композите РЗНТ/s-SWCNT. Маленькое начальное расстояние между зарядами может быть связано с тем, что электрон не может уйти в фазу

акцептора в случае нанотрубок, как в РСВМ, что повышает вероятность геминальной рекомбинации значительно.

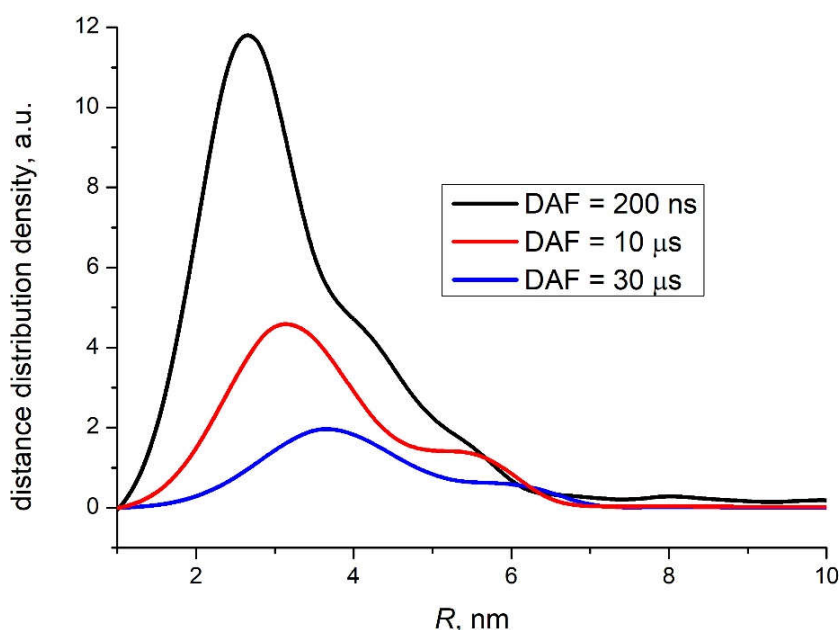


Рисунок 71. Зависимость функции распределения от расстояния между зарядами для композита РЗНТ/s-SWCNT.

4.4 Заключение к Главе 4

Разработана методика глубокого диспергирования однослойных углеродных нанотрубок путем последовательных стадий физического и химического воздействия. С помощью метода АСМ показано, что данная методика позволяет уменьшить диаметр жгутов нанотрубок и получить индивидуальные SWCNT диаметром до 1-2 нм.

Уровень энергии LUMO F-SWCNT-1, определенный методом циклической вольтамперометрии, является подходящим для светоиндуцированного переноса электрона с донора РЗНТ и большинства других донорных полимеров на F-SWCNT-1.

Хотя морфология полученных в настоящей работе композитов РЗНТ/F-SWCNT-1 не является оптимальной для фотоэлектрических устройств, показана возможность влиять на неё с помощью добавки к растворителю. Добавление циклогексанона к смеси в о-дихлорбензоле, из которого наносится пленка композита, стимулирует наматывание полимера на F-SWCNT-1. Это проявляется в изменении морфологии пленки, спектра люминесценции и вольтамперных

характеристик фотовольтаических ячеек. Применение разработанной методики диспергирования позволило создать фотовольтаические ячейки на основе композита P3HT/F-SWCNT-1, для которых воспроизводимо наблюдался фотоэлектрический эффект. Однако ячейки с F-SWCNT-1 в качестве акцептора электронов оказались малоэффективными.

Генерация свободных зарядов под действием света в P3HT/s-SWCNT-1 происходит через образование состояния с переносом заряда, как и в полимер/фуллереновых композитах, поскольку удалось зарегистрировать сигнал ЭСЭ вне фазы. Однако начальное расстояние между зарядами значительно короче, чем в полимер/фуллереновых композитах. Малое начальное расстояние между зарядами и неэффективная светоиндуцированная генерация свободных зарядов ставят под сомнение успешное применение SWCNT в качестве акцепторного компонента активного слоя фотовольтаических ячеек. С другой стороны, они могут быть успешно применены для модификации морфологии полимер/фуллеренового композита. Учитывая полученные результаты, это представляется более перспективным направлением.

Глава 5. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ФТОРИРОВАННЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МОРФОЛОГИЮ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК

5.1 Введение

В главе 4 описаны эксперименты по использованию F-SWCNT в качестве акцептора электронов в активном слое органических фотовольтаических ячеек. Однако композиты с F-SWCNT и донорным полимером показали низкую фотоэлектрическую эффективность. Основными причинами этого являются присутствие металлических SWCNT и недостаточная степень диспергирования, приводящая к образованию больших агрегатов. Хотя полная замена производного фуллерена в активном слое на F-SWCNT весьма трудно осуществима и пока не привела к удовлетворительным результатам, использование этого материала в качестве добавки к активному слою полимер/фуллерен может оказаться более успешным.

В настоящее время интенсивно исследуются различные добавки к активному слою, состоящему из стандартных компонентов. В широком смысле их можно разделить на летучие добавки, которые могут быть удалены из активного слоя при его нанесении или термическом отжиге (например, циклогексанон, использование которого в качестве летучей добавки к композиту полупроводящих нанотрубок с донорным полимером было описано в главе 4.), и нелетучие добавки, которые остаются в активном слое. Функционализированные углеродные нанотрубки могут стать регулярно используемыми добавками благодаря своим уникальным свойствам, широкой доступности и простоте их функционализации.

Ранее была разработана методика диспергирования и мягкого фторирования SWCNT, которая позволяет относительно легко получить индивидуальные нанотрубки с диаметром 1 — 2 нм и функционализировать их. В этом исследовании была применена модернизированная методика, описанная в главе 3, для получения из исходных SWCNT двух типов эффективных добавок к полимерн/фуллереновому композиту. При добавлении F-SWCNT каждого типа в активный слой фотоэлектрических устройств наблюдалось значительное улучшение характеристик.

5.2 Описание эксперимента

Обработка и фторирование SWCNT

Методика обработки SWCNT во многом повторяет стадии, описанные в главе 4.

SWCNT (фирма изготовления — OCSiAl, Россия, Новосибирск) прежде всего очищались от железного катализатора с использованием HCl и магнитной сепарации. Затем очищенные SWCNT подвергались отжигу на воздухе при температуре 500 °С, чтобы удалить остатки каталитических наночастиц железа. После чего материал был отожжен в аргоне при температуре 900°С для удаления атомов кислорода с поверхности SWCNT. На следующем этапе SWCNT подвергались ультразвуковому диспергированию (УЗДН-1, 100 Вт, объем облучаемого раствора составлял 25 мл, концентрация SWCNT 5 мг/мл) в дихлорбензоле в течение 30 мин с последующим центрифугированием при 25000g в течение 30 мин для осаждения крупных фракций. Суспензия, полученная таким образом, фильтровалась на водоструйной установке. Таким образом получалась пленка, которая промывалась ацетоном и высушивалась на воздухе при 100 °С. Затем следовала стадия химического укорачивания SWCNT с помощью наночастиц серебра с последующим отжигом при 900°С в аргоне для удаления кислорода с поверхности. Далее следовала стадия мягкого фторирования в парах BrF₃ при комнатной температуре в течение 24 часов и продувание током газообразного азота в течение 24 часов для удаления непрореагировавшего BrF₃. Затем был проведен повторный отжиг при 900 °С в аргоне для дефторирования SWCNT. И наконец проводили повторное фторирование в парах BrF₃. Полученные таким образом повторно фторированные SWCNT названы **SH15** (Рисунок 72).

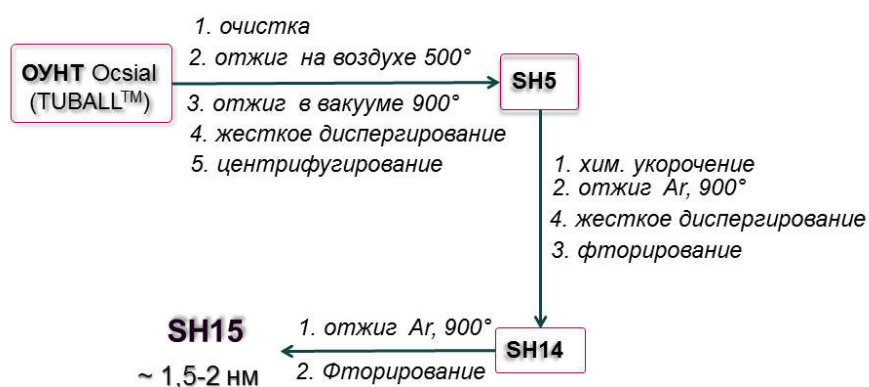


Рисунок 72. Получение SH15.

Также был разработан метод фторирования SWCNT, полученных путем плазменного испарения графита (Super cleaned plasma tubes, Nanointegris Inc., Канада). Для этого типа SWCNT протокол включает только этапы химического укорачивания с последующим отжигом при 900 °С в аргоне и мягким фторированием в парах BrF₃. Материал, полученный таким способом, назван **PL3**.

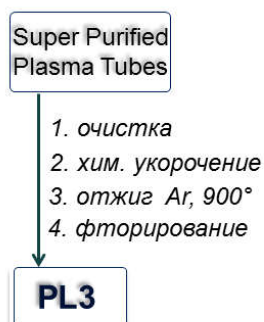


Рисунок 73. Получение PL3.

Элементный состав нанотрубок определяли методом локального рентгеноспектрального анализа в энергодисперсионном варианте регистрации спектра на сканирующем электронном микроскопе Hitachi-3400N (Япония) при ускоряющем напряжении 10 кВ.

АСМ и Кельвиновская микроскопия

Для получения распределения поверхностного потенциала и определения работы выхода образцов использовали сканирующую зондовую микроскопию Кельвина (Atomic force microscope Solver P47 H, NT-MDT). Для улучшения контрастности изображений использовались кремниевые зонды с золотым покрытием (NSG10/Au, NT-MDT) с радиусом острия около 35 нм. SH15 были нанесены методом центрифугирования на кремниевые пластины из суспензии в о-дихлорбензоле на скорости 2000 об/мин.

Для определения толщины пленок композитов была сделана царапина острой иглой из нержавеющей стали и измерен профиль поверхности вокруг царапины. Толщина активного слоя измерялась с помощью интерферометрического профилометра MicroXAM-100 (KLA Tencor).

Изготовление фотовольтаических ячеек

Фотовольтаические ячейки изготавливались в перчаточном боксе с инертной атмосферой (азот) (СФТИ, Томск).

Для приготовления растворов, из которых наносились активные слои, сначала готовились дисперсии SH15 или PL3, а затем добавлялось необходимое количество полупроводниковых полимеров и PC₆₀BM (Ossila). К навеске 0,1 мг SH15 или PL3 добавлялся 1 мл хлорбензола, далее смеси подвергались обработке в ультразвуковой ванне в течение 30 минут. От полученных дисперсий F-SWCNT отбиралось 0,5 мл и разбавлялось 0,5 мл чистого хлорбензола, после чего этот раствор перемешивался с помощью Bio vortex V1 BIOSAN. Повторение этой процедуры трижды позволило получить суспензии с различными концентрациями SH15 или PL3. Затем в каждую из суспензий добавлялись полимеры P3HT или PCDTBT и акцепторы PC₆₀BM или PC₇₀BM так, чтобы массовая доля SH15 или PL3 составляла 1%, 0,5%, 0,25% и 0,125% от массы полимера, а общая концентрация донорного полимера и производного фуллерена составляла 20 мг/мл (массовое соотношение полимера и PCBM 1:1). Для обеспечения полного растворения полимеров и фуллеренов растворы нагревались до 70 °С и перемешивался с помощью Bio vortex V1 BIOSAN прямо перед нанесением.

Очистка подложек с ITO и нанесение PEDOT:PSS проводились согласно методике, описанной в Главе 2. Фотоэлектрические устройства изготавливались в перчаточном боксе с инертной атмосферой (азот).

Для исследования SH15 или PL3 в качестве добавки к полимерно/фуллереновому композиту были изготовлены устройства с различными архитектурами.

Традиционная архитектура ITO/PEDOT:PSS/Активный слой/LiF/Al.

Активные слои наносились из растворов методом центрифугирования на скорости 2000 об/мин в течение 120 секунд. После нанесения слоя P3HT/PC₆₀BM ячейка отжигалась при температуре 140°C в течение 10 мин при 100 торр. Для слоев PCDTBT/PC₆₀BM и PCDTBT/PC₇₀BM отжиг не проводился. Электроннопроводящий слой PFN приготавливался и наносился согласно протоколу, описанному в главе 2. Электроннопроводящий слой LiF был нанесен в высоком вакууме (10^{-3} Па) на подложку при комнатной температуре с использованием молибденового испарителя со скоростью 0,20 Å/с. Алюминиевый катод напылялся в высоком вакууме с использованием вольфрамового испарителя со скоростью 2 Å/с.

Инвертированная архитектура ITO/ZnO/Активный слой/MoO₃/Ag.

Для создания инвертированных ячеек на очищенную подложку наносился слой ZnO из раствора (50 мкл ZnO гель + 1,5 мл изопропанол) и сушился на воздухе в течение 10 минут при температуре 120 °С. Предварительно раствор ZnO подвергался ультразвуковой обработке в течение 2 – 3 минут и фильтровался через гидрофильный фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Далее наносился активный слой PCDTBT/PC₆₀BM на скорости 2000 об/мин в течение 120 с. Затем были нанесены MoO₃ и Ag в высоком вакууме на активный слой с использованием молибденового испарителя со скоростью 20 Å/с. Для определения подвижностей носителей заряда μ в чистом композите PCDTBT/PC₆₀BM и в том же композите, но с 0,5% добавками SH15 или PL3, был применен метод фото-CELIV, общая подвижность измерялась на устройствах с инертрированной архитектурой.

5.3 Результаты и обсуждения

5.3.1 Характеризация SH15 и PL3

Элементный состав SH15 и PL3 представлен в таблице 6.

По сравнению с F-SWCNT-1, речь о которых шла в Главе 4, повторно фторированные SH15 продемонстрировало значительно более высокое содержание фтора. Степень фторирования PL3 оказалась примерно также высока. Вероятно, это значение соответствует пределу насыщения SWCNT атомами фтора при мягком фторировании парами BrF₃.

Таблица 6. элементный состав SH15 и PL3 по данным локального рентгеноспектрального анализа в энергодисперсионном варианте регистрации спектра.

Элемент	Содержание (ат.%)	
	SH15	PL3
C	72,17	68,99
O	—	3,67
F	26,80	25,17

При изготовлении SH15 из полярного растворителя изопропанола образуются большие пучки SWCNT, о чем свидетельствует изображение СЭМ (Рисунок 72а. PL3 труднее диспергируется в органических растворителях, чем SH15. Для индивидуализации PL3 потребовалось длительное диспергирование PL3 в изопропаноле с использованием мощной ультразвуковой ванны PSB-2835-05 (250 Вт, 7 ч) с охлажденной льдом водой. СЭМ-изображение PL3, нанесенного из изопропанола на кремниевую подложку, показано на рисунке 72б. Белые линии длиной от 0,5 до 1 мкм могут быть отдельными нанотрубками или их небольшими пучками.

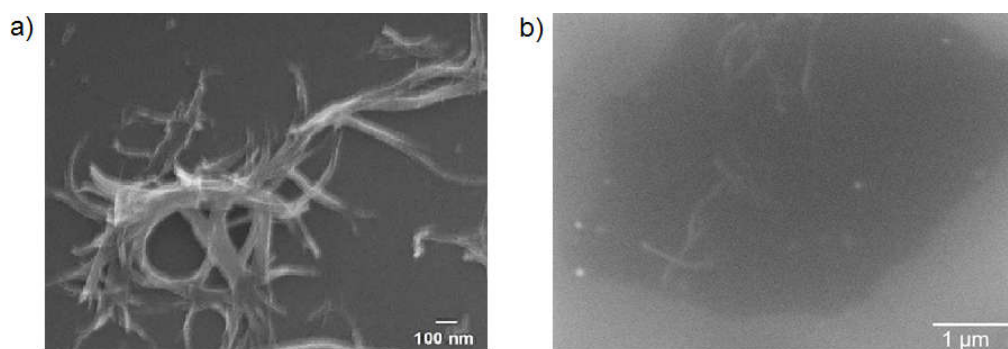


Рисунок 72. СЭМ-изображения (a) SH15 и (b) PL3.

На Рисунке 73 а показано АСМ-изображение SH15 площадью $10 \times 10 \text{ мкм}^2$, нанесенных на кремниевые подложки. Видны индивидуальные нанотрубки и скопления нескольких нанотрубок. Характерный вертикальный профиль этого АСМ-изображения показан на Рисунке 73б. Пики высотой от 1 до 2,5 нм могут быть отнесены к отдельным нанотрубкам. Более крупные пики высотой до 6 нм образуются за счет скоплений нанотрубок. Как видно на Рисунке 73а, большая часть SH15 состоит из отдельных нанотрубок. Типичная длина нанотрубок находится в диапазоне 150-500 нм, при этом среднее значение, рассчитанное для 30 нанотрубок (или их небольших агрегатов), видимых в виде отдельных фрагментов на Рисунке 73а, составляет 230 нм. Это намного меньше, чем для полученных из того же исходного материала F-SWCNT-1 (около 1 мкм).

На Рисунке 73с показано изображение, полученное с использованием Кельвиновской микроскопии (KPFM), той же области, что и на Рисунке 73а.

При работе в режиме KPFM разность работы выхода участка поверхности образца под зондом рассчитывается в соответствии с формулой [152]:

$$\Delta\varphi_s = \frac{\varphi_{tip} - \varphi_{sample}}{-e} \quad (38)$$

где φ_{tip} — работа выхода материала покрытия зонда, φ_{sample} работа выхода образца, e — заряд электрона. Определение работы выхода проводилось на нескольких участках поверхности образца. В результате усреднения по трем значениям работы выхода составила 4,9 эВ для SH15.

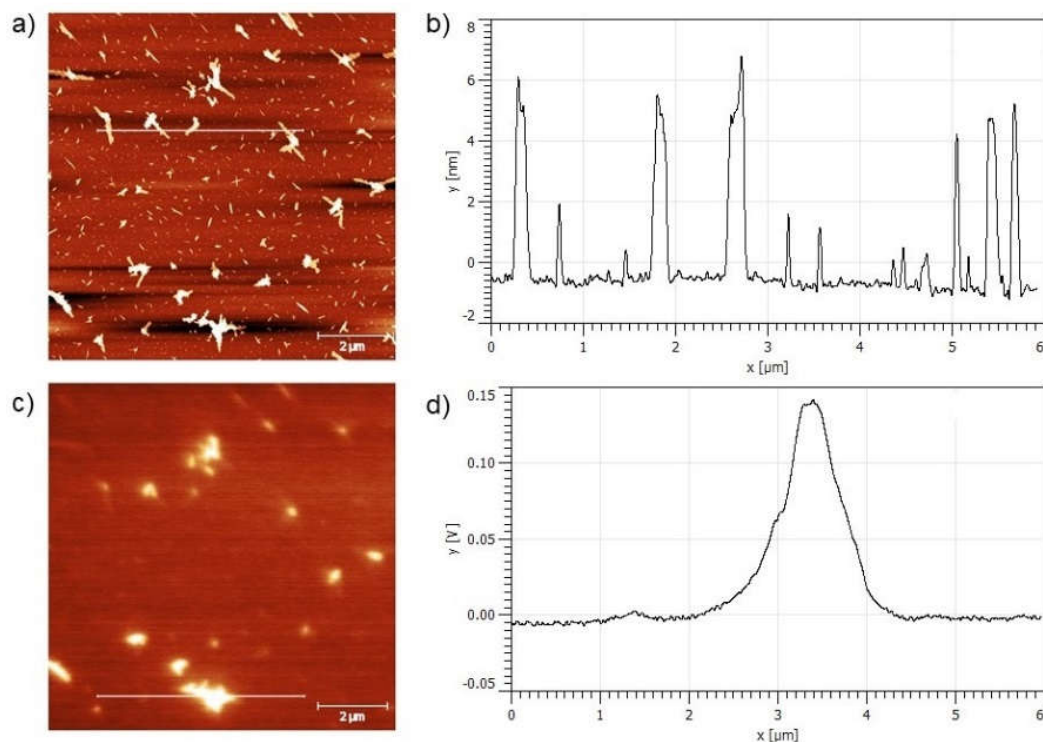


Рисунок 73. АСМ-изображение SH15 на кремниевой подложке (а) и его вертикального профиля (б) вдоль белой линии. KPFM- изображение той же области (с) и ее профиля (d) вдоль белой линии.

Согласно результатам циклической вольтамперометрии, SH15 продемонстрировали обширный необратимый пик восстановления с $E_{1/2}^{red} = -0,5$ В. PL3 продемонстрировали слабовыраженный, но различимый пик восстановления с $E_{1/2}^{red} = -0,8$ В (Рисунок 74). Энергия LUMO, оцененная по полупотенциалу начала восстановления, составила приблизительно $-4,3$ эВ для SH15 и $-4,0$ эВ для PL3.

Пик восстановления для PL3 довольно мал из-за его плохой растворимости в толуоле, что приводит к проблемам с нанесением пленки. По этой причине точность определения значения его энергии LUMO низкая.

В вольтамперограмме SH15 пик восстановления очень широкий, предположительно, из-за распределения величины LUMO, поскольку на энергии граничных МО влияют: диаметр SWCNT, хиральность, разная степень фторирования. Следует отметить, что наличие пика восстановления на кривых ЦВА само по себе свидетельствует о значительном уменьшении количества металлических SWCNT в SH15 и PL3 по сравнению с исходной смесью.

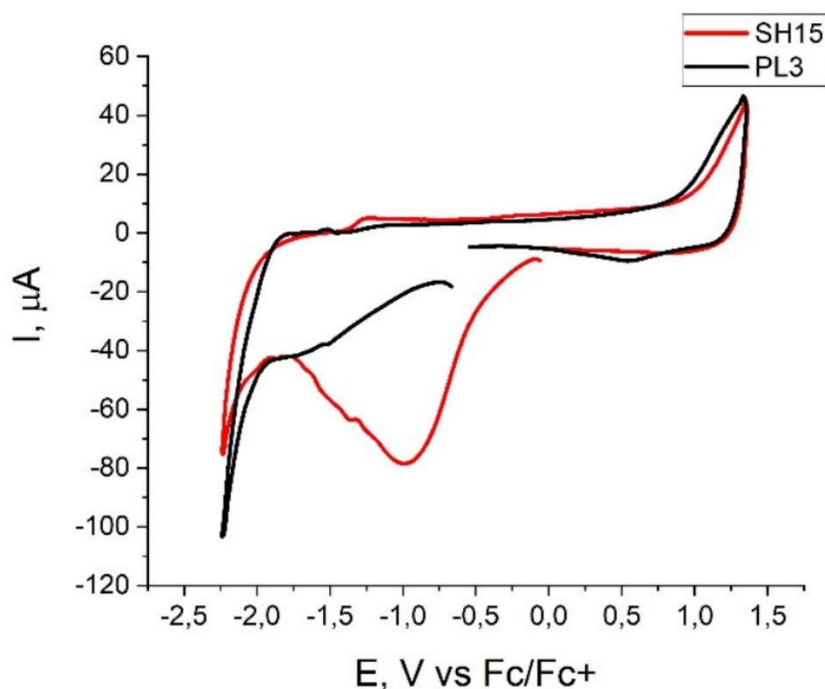


Рисунок 74. Циклические вольтамперограммы суспензий SH15 (красная кривая), PL3 (черная кривая) в толуоле, нанесенных на поверхность рабочего электрода в виде пленок.

Спектры оптического поглощения SH15 и PL3, диспергированных в 1-фторнафталине, показаны на Рисунке 75. Спектры были получены как разность спектров суспензий SWCNT и спектра чистого 1-фторнафталина. Это позволило исключить влияние поглощения растворителя и кюветы на спектры. Шумовые характеристики в диапазоне от 1650 до 1700 нм вызваны неполным подавлением обертона в ИК-диапазоне 1-фторнафталина, связанного с колебаниями протонов. На длине волны менее 330 нм невозможно измерить поглощение фторированных SWCNT из-за сильного поглощения 1-фторнафталина. Спектры поглощения SH15 и PL3 аналогичны. Для обоих типов фторированных SWCNT оптическая плотность монотонно уменьшается с увеличением длины волны, и никаких особенностей, связанных с переходами M11 или M22, обнаружить не удалось.

Слабым, но заметным отличием спектров поглощения SH15 и PL3 является положение начала поглощения (около 1900 нм для SH15 и 1250 нм для PL3). Стрелками на Рисунке 75. отмечены запрещенные зоны для SH15 и PL3, оцененные по спектрам поглощения.

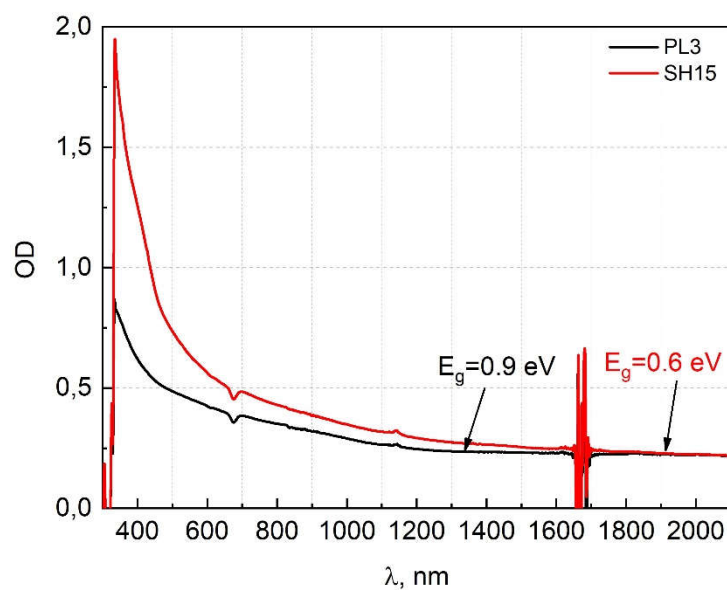


Рисунок 75. Спектры оптического поглощения суспензий SH15 (красная линия) и PL3 (черная линия) в 1-фторнафталине. Спектр чистого 1-фторнафталина был вычтен.

Меньшее значение запрещенной зоны для SH15 по сравнению с PL3 может быть объяснено большим средним диаметром исходных SWCNT (1,7-2 нм для TUBALL VR (OCSiAl) и 0,9–1,9 нм для Super cleaned plasma tubes, Nanointegris Inc.).

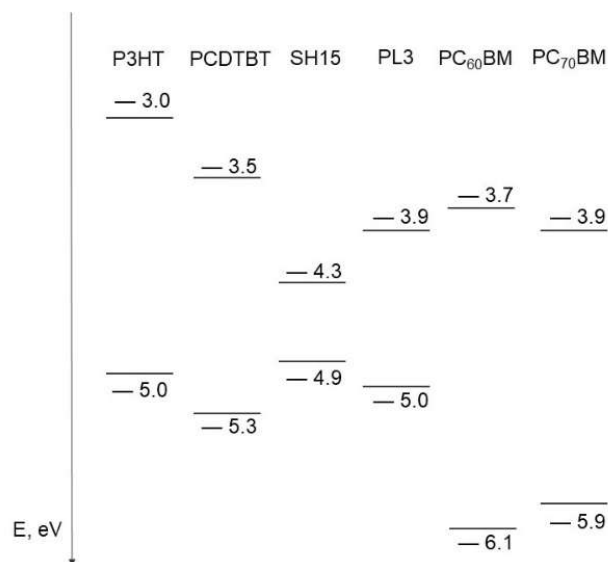


Рисунок 76. Энергии граничных МО используемых материалов для создания фотовольтаических ячеек.

5.3.2 Влияние добавки SH15 и PL3 на эффективность фотовольтаических ячеек

Были изготовлены и протестированы органические фотоэлектрические элементы с различной архитектурой. Как правило, можно было добиться заметного улучшения характеристик фотоэлектрических элементов с добавлением фторированных SWCNT.

Добавление нескольких массовых процентов SH15 или PL3 в композит P3HT/PC₆₀BM в устройствах с архитектурой ITO/PEDOT:PSS/Активный слой/LiF/Al привело к увеличению всех параметров, характеризующих их производительность: J_{sc}, V_{oc}, FF и PCE. Вольтамперные характеристики ячеек приведены в Таблице 7, а вольтамперные кривые приведены на Рисунке 77.

Таблица 7. Параметры для лучших фотовольтаических ячеек с архитектурой с архитектурой ITO/PEDOT:PSS/Активный слой/LiF/Al.

	J _{sc} , мА/см ²	V _{oc} , В	FF, %	PCE, %
P3HT/PC₆₀BM	10,94	0,64	29,03	2,03
P3HT/PC₆₀BM/SH15 (0,5%)	12,42	0,72	29,53	2,64
P3HT/PC₆₀BM/PL3 (0,5%)	13,44	0,74	29,95	2,98

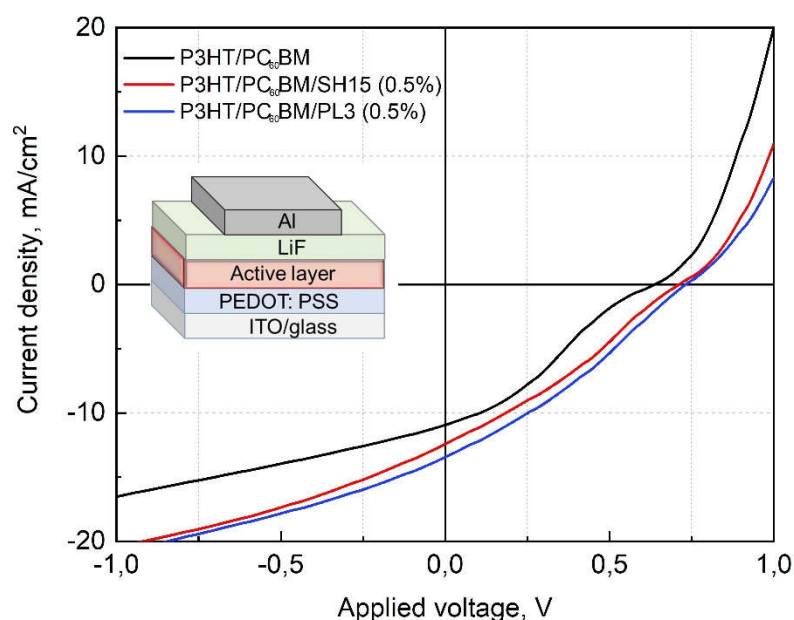


Рисунок 77. Вольтамперные кривые для лучших фотовольтаических ячеек с архитектурой ITO/PEDOT:PSS/Активный слой/LiF/Al с добавлением фторированных SWCNT в активный слой (черная линия – без добавления, красная линия - с добавлением 0,5% SH15, синяя линия – с добавлением 0,5 % PL3).

Чтобы расширить возможную область применения фторированных SWCNT, были изготовлены и измерены устройства с инвертированной архитектурой ITO/ZnO/Активный слой/MoO₃/Ag. В активный слой PCDTBT/PC₆₀BM были введены добавки SH15 и PL3 в количестве 0,5% от массы полимера. Как и в случае с ячейками с традиционной архитектурой, описанном выше, оказалось, что все характеристики ячеек с добавками значительно улучшились по сравнению с чистым композитом (Рисунок 78). Характеристики лучших устройств приведены в Таблице 8.

В случае инвертированных ячеек эффективность относительно низкая из-за низкого коэффициента заполнения, вызванного s-образным изгибом кривой (S-shape). Его возникновение обусловлено наличием дефектов, которые изначально присутствовали на поверхности ZnO. Хотя инвертированные ячейки с добавками SH15 и PL3 также имели S-shape, эта особенность была менее выраженной, а FF заметно увеличился.

Таблица 8. Параметры фотовольтаических ячеек с архитектурой с архитектурой ITO/ZnO/Активный слой/MoO₃/Ag.

	J _{sc} , мА/см ²	V _{oc} , В	FF, %	PCE, %
PCDTBT/PC ₆₀ BM	11,55	0,52	14,71	0,88
PCDTBT/PC ₆₀ BM/SH15 (0,5%)	17,07	0,60	19,19	1,97
PCDTBT/PC ₆₀ BM/PL3 (0,5%)	14,74	0,58	19,50	1,67

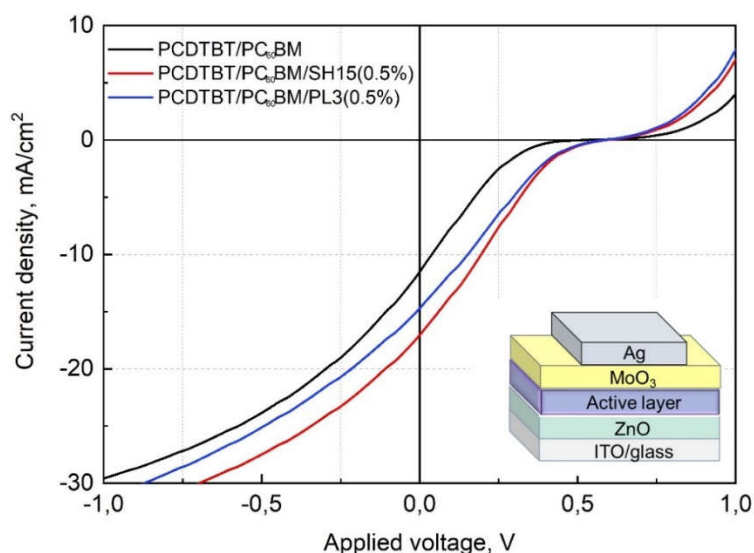


Рисунок 78. Вольтамперные кривые фотовольтаических ячеек с инвертированной архитектурой ITO/ZnO/Активный слой/MoO₃/Ag с добавлением F-SWCNT в активный слой (черная линия – без добавления, красная линия - с добавлением 0,5% SH15, синяя линия – с добавлением 0,5 % PL3).

Также было исследовано влияние добавок PL3 и SH15 в различных концентрациях на композит PCDTBT/PC₇₀BM в устройствах с традиционной архитектурой ИТО/PEDOT:PSS/Активный слой/LiF/Al. Характеристики фотоэлектрических элементов с добавлением PL3 во всех концентрациях значительно улучшились по сравнению с чистым композитом (Рисунок 79). Как видно из Таблицы 9, наилучшие характеристики достигаются при 0,25% для добавки PL3, а для добавки SH15 — при 0,5%.

Таблица 9. Параметры лучших фотовольтаических ячеек с архитектурой ИТО/PEDOT:PSS/Активный слой/LiF/Al.

	Jsc, mA/cm ²	Voc, В	FF, %	PCE, %
PCDTBT/PC ₇₀ BM	23,3	0,98	26,05	5,95
PCDTBT/PC ₇₀ BM/SH15 (1%)	25,24	0,98	27,40	6,78
PCDTBT/PC ₇₀ BM/SH15 (0,5%)	30,26	0,98	27,02	8,01
PCDTBT/PC ₇₀ BM/SH15 (0,25%)	22,46	0,98	26,06	5,74
PCDTBT/PC ₇₀ BM/SH15 (0,125%)	25,83	0,96	27,66	6,86
PCDTBT/PC ₇₀ BM/PL3 (1%)	26,01	0,94	29,85	7,30
PCDTBT/PC ₇₀ BM/PL3 (0,5%)	26,32	0,94	28,69	7,10
PCDTBT/PC ₇₀ BM/PL3 (0,25%)	26,78	0,94	30,35	7,64
PCDTBT/PC ₇₀ BM/PL3 (0,125%)	24,60	0,94	28,30	6,54

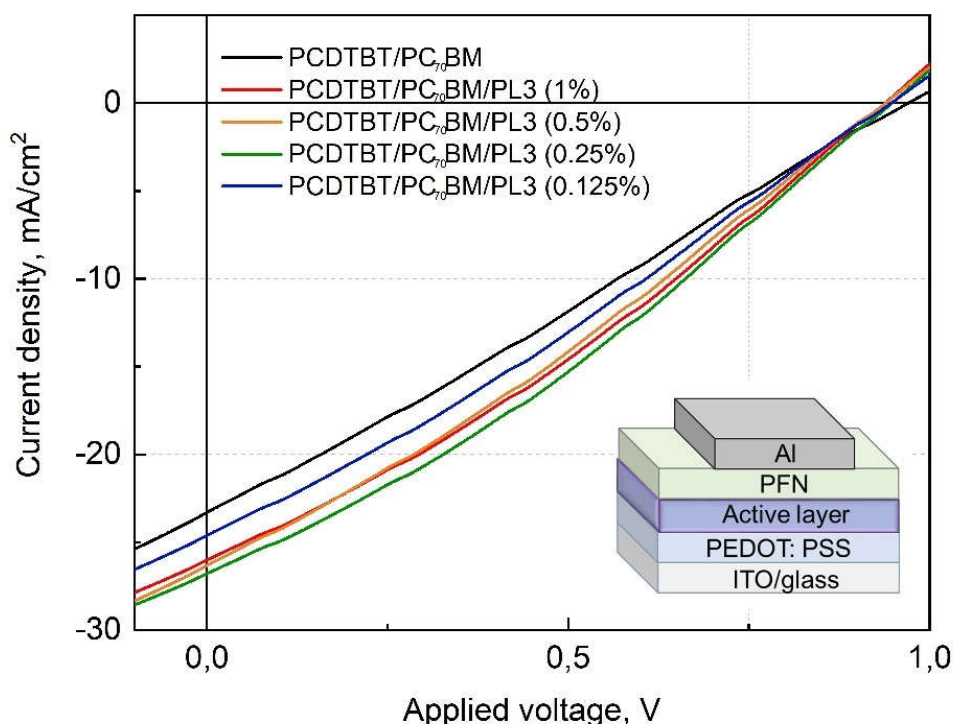


Рисунок 79. Вольтамперные кривые лучших фотовольтаических ячеек с архитектурой ИТО/PEDOT:PSS/Активный слой/LiF/Al с добавлением PL3 в различных концентрациях.

Согласно данным фото-CELIV (Приложение 7) значения эффективных подвижностей для всех них значения t_{\max} очень похожи и соответствуют $3.4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В/с}$ для устройств на основе чистого композита PCDTBT/PC₆₀BM и $3.3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В/с}$ для устройств на основе композита с добавками SH15 и PL3. Таким образом, влияние добавок F-SWCNT на характерное значение подвижности заряда незначительно.

5.4 Заключение к Главе 5

Разработана методика получения F-SWCNT с высокой степенью индивидуализации и фторирования.

Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что добавление как SH15, так и PL3 улучшает характеристики устройств в широком диапазоне условий. Улучшения были получены как для прямой, так и для инвертированной архитектур. В первом случае аналогичные показатели улучшения наблюдались как для PFN, так и для LiF, которые использовались в качестве электронпроводящих слоев. Также было получено, что улучшение характеристик не является специфичным для конкретного полимера, поскольку композиты на основе P3HT и PCDTBT дают аналогичные результаты. Наконец, добавление F-SWCNT различного происхождения — каталитически выращенных трубок TUBALL® (OCSiAl) и Super purified plasma tubes (Nanointegris Inc.), полученных путем лазерного испарения графита, — также приводит к аналогичному улучшению параметров фотоэлектрических устройств. Таким образом, положительное влияние добавки небольшого количества фторированных SWCNT на эффективность является общим явлением.

Для исследуемых систем наиболее вероятная причина благоприятного влияния добавки фторированных SWCNT на эффективность фотоэлектрических устройств — изменение морфологии активного слоя, поскольку их содержание в активном слое невелико, чтобы существенно увеличить интенсивность поглощения света. Кроме того, как видно из Рисунка 4.5, движущая сила для переноса электронов от SH15 или PL3 к акцепторам PC₆₀BM или PC₇₀BM близка к нулю или даже отрицательна. То же самое справедливо для переноса дырок с SH15 или PL3 на P3HT или PCDTBT. Однако энергетически возможен перенос электрона с полимеров P3HT или PCDTBT на фторированные SWCNT, но для PCDTBT также возможен светоиндуцированный перенос дырок на SH15 или PL3. Если бы перенос электронов и дырок на SWCNT был эффективным, они действовали бы как центры рекомбинации зарядов и не способствовали бы переносу заряда. Очевидно, что SH15 или PL3 не образуют гетеропереход с

PCDTBT, который необходим для эффективного разделения зарядов. Также, ввиду малого содержания фторированных SWCNT в активном слое по сравнению с PCBM, они вряд ли могут конкурировать с фуллеренами за участие в светоиндуцированном переносе электрона.

С помощью метода фото-CELIV было обнаружено, что подвижность заряда не изменяется при добавлении фторированных SWCNT. Таким образом, фторированные SWCNT не изменяют электронные свойства донора и акцептора. Следовательно, механизм их действия совершенно иной. Предположительно, они улучшают связность донорных и/или акцепторных доменов. Это подразумевает уменьшение количества слишком больших изолированных донорных и акцепторных фаз. Такая простая геометрическая оптимизация активного слоя приводит к увеличению количества зарядов, достигающих электродов.

Глава 6. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ФТОРИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МОРФОЛОГИЮ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК

6.1 Введение

В Главе 5 было продемонстрировано успешное использование в качестве нелетучей добавки к композиту фторированных SWCNT двух разных типов. Еще одним многообещающим материалом, который может быть использован в этом качестве — фторированные многостенные углеродные нанотрубки (F-MWCNT).

Как было сказано выше, при использовании углеродных нанотрубок в создании органических фотоэлементов необходимо избегать присутствия металлических CNT. Для SWCNT существуют две основные стратегии устранения металлических CNT. Первая стратегия заключается в физическом разделении металлических и полупроводниковых CNT с помощью подходящего метода, обычно центрифугирования. Вторая стратегия включает химическую функционализацию, которая преобразует металлические SWCNT в полупроводниковые. Фторирование является относительно простым методом ковалентной функционализации SWCNT, эффективность которого показана в Главах 4 и 5. Для MWCNT физическое разделение металлических и полупроводниковых CNT невозможно, поскольку SWCNT обоих типов обычно сосуществуют внутри одной MWCNT. По этой причине MWCNT реже используются в качестве компонента активного слоя фотоэлементов.

В настоящем исследовании проверена возможность ковалентной функционализации MWCNT и влияние добавления фторированных MWCNT в активный слой органических фотоэлементов. Было обнаружено умеренное увеличение основных фотоэлектрических параметров при введении F-MWCNT в качестве третьего компонента в классический полимер/фуллереновый композит PCDTBT/PC₆₀BM. Напротив, добавление необработанных (нефторированных) MWCNT в один и тот же активный слой приводило к ухудшению качества фотоэлектрических устройств. Предположительно, положительное влияние F-MWCNT на фотоэлектрические характеристики обусловлено оптимизацией морфологии донорно-акцепторного композита и укреплением его структуры.

Поскольку прямая характеристика трехмерной морфологии исследуемых композитов была невозможна, для получения косвенных подтверждений вышеуказанного предположения был использован метод светоиндуцированного ЭПР.

6.2 Описание эксперимента

Получение фторированных MWCNT

Массивы вертикально выровненных MWCNT были получены в автоматизированном проточном газофазном химическом CVD-реакторе с термическим разложением паров реакционной смеси на поверхности кремниевых подложек. В качестве прекурсора использовался 2%-ный раствор ферроцена в смеси толуола и ацетонитрила в соотношении 50/50 % по массе. Полученные таким образом MWCNT далее обозначены **MW0**.

Далее полученные массивы нанотрубок измельчались в планетарной мельнице в течение 30 секунд при охлаждении жидким азотом (77 К). Затем они отжигались при температуре 300°C на воздухе в течение 1 часа, после чего следовало умеренное фторирование в парах BrF₃ в течение суток и последующая сушка в потоке азота в течение суток. Полученные таким образом материал далее обозначен **F-MWCNT**.

Приготовление растворов

Суспензии готовились путем добавления 0,3 мг F-MWCNT в 1,5 мл хлорбензола. Раствор подвергался ультразвуковой обработке в течение примерно 30 минут, с последующим перемешиванием с помощью аппарата Bio vortex V1 BIOSAN и обработке ультразвуком в течение еще 10 минут. К полученной суспензии добавлялись полимер PCDTBT (Ossila) и акцептор PC₆₀BM (Ossila) таким образом, чтобы общая концентрация составляла 20 мг/мл, а массовое соотношение донора к акцептору - 1:1. Также был приготовлен раствор полимера и фуллерена без нанотрубок с общей концентрацией 20 мг/мл и массовым соотношением 1:1. После этого полученные растворы смешивались для получения растворов с концентрацией 20 мг/мл PCDTBT/PC₆₀BM с различными массовыми долями F-MWCNT (2%, 1%, 0,5% и 0,25% по отношению к массе полимера). Растворы нагревались до 50°C и перемешивались с помощью аппарата Bio vortex V1 BIOSAN. Перед нанесением приготовленные растворы помещали на несколько минут в ультразвуковую ванну и перемешивали с помощью аппарата Bio vortex V1 BIOSAN. Для сравнения F-MWCNT и необработанных MWCNT с использованием той же методики был приготовлен раствор PCDTBT/PC₆₀BM/MW0 с массовой долей MW0 1%.

Изготовление активных слоёв фотовольтаических ячеек

Активные слои наносились из растворов центрифугированием на скорости 1000 об/мин в течение 120 с. После нанесения активного слоя ячейка отжигалась при 90°C в течение 10 минут при 100 торр. Электропроводящий слой LiF и катод Al или Au были нанесены методом

напыления в высоком вакууме (10^{-3} Па) с использованием молибденового (для LiF) и вольфрамового (для Al или Au) испарителя со скоростью 2 Å/с.

6.3 Результаты и обсуждения

6.3.1 Характеризация фторированных MWCNT

Результаты элементного анализа F-MWCNT представлены в Таблице 10. Как можно видеть, они в основном состоят из углерода и фтора с атомным соотношением F/C, равным 0,51. Следы брома, вероятно, образовались из-за остаточного количества фторирующего агента BrF₃.

Таблица 10. Оценка элементного состава F-MWCNT по данным локального рентгеноспектрального анализа в энергодисперсионном варианте регистрации спектра.

Элемент	Содержание	
	вес. %	ат. %
C	54,79	66,38
O	3,01	2,74
F	39,73	30,43
Br	2,47	0,45

Согласно данным ЦВА, F-MWCNT имеют широкий необратимый пик восстановления с начальным потенциалом $-0,5$ В (Рисунок 80). Энергия LUMO, оцененная по потенциалу начала восстановления по формуле 36, составила приблизительно 4,32 эВ. Это значение близко к значению уровня энергии LUMO для SH15.

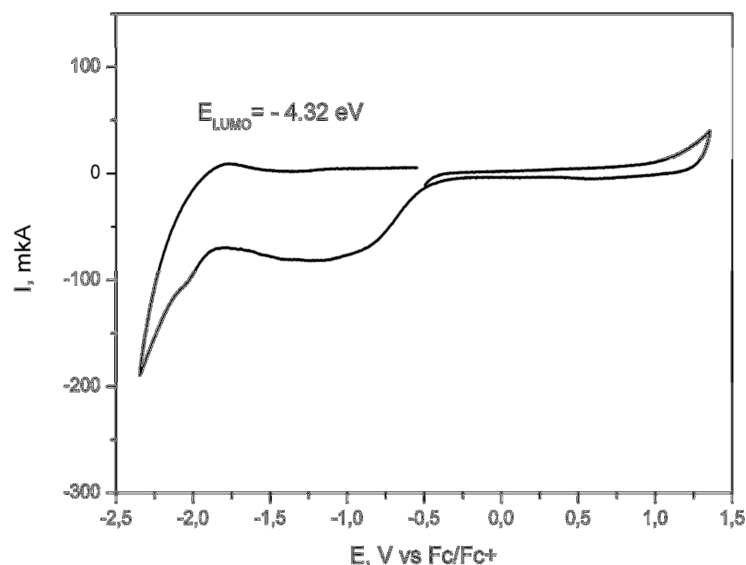


Рисунок 80. Циклическая вольтамперограмма суспензии F-MWCNT в толуоле, нанесенной на поверхность рабочего электрода в виде пленки.

Из СЭМ-изображения MW0 (Рисунок 81а) можно сделать вывод о характерном диапазоне диаметров массивов от 20 до 80 нм. Их длина около 100 мкм определяется высотой массивов. Измельчение нанотрубок приводит к их укорочению примерно до 1 мкм и образованию дополнительных бесформенных кусков, предположительно состоящих из аморфного углерода (Рисунок 81b).

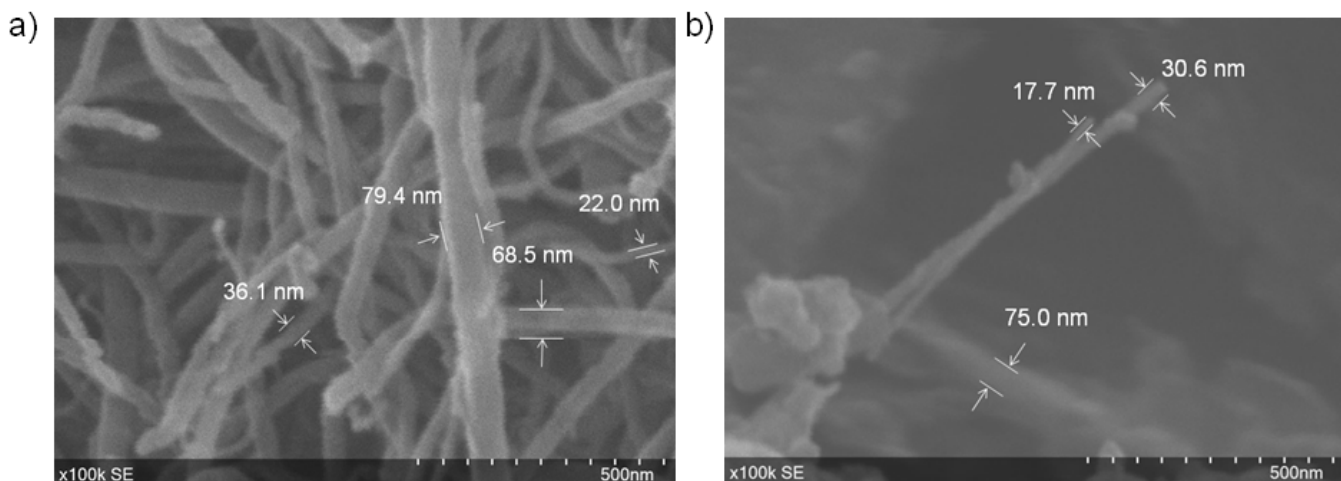


Рисунок 81. СЭМ-изображения (а) MW0 и (б) F-MWCNT на проводящем скотче.

На спектре комбинационного рассеяния массивов MW0 (Рисунок 82а) имеются полосы D, G, 2D и RBM. Полоса G соответствует колебаниям C–C связи бездефектных структур из графеноподобных CNT. Относительно низкая амплитуда полосы D по сравнению с полосой G

указывает на малое количество структурных дефектов. Во время фторирования MWCNT полоса моды D увеличивается (Рисунок 82b) из-за увеличения количества дефектов. Появление мод RBM (мода, связанная с колебанием нанотрубки как целого) в спектрах КР указывает на присутствие SWCNT или малостенных углеродных нанотрубок как в MW0, так и в F-MWCNT.

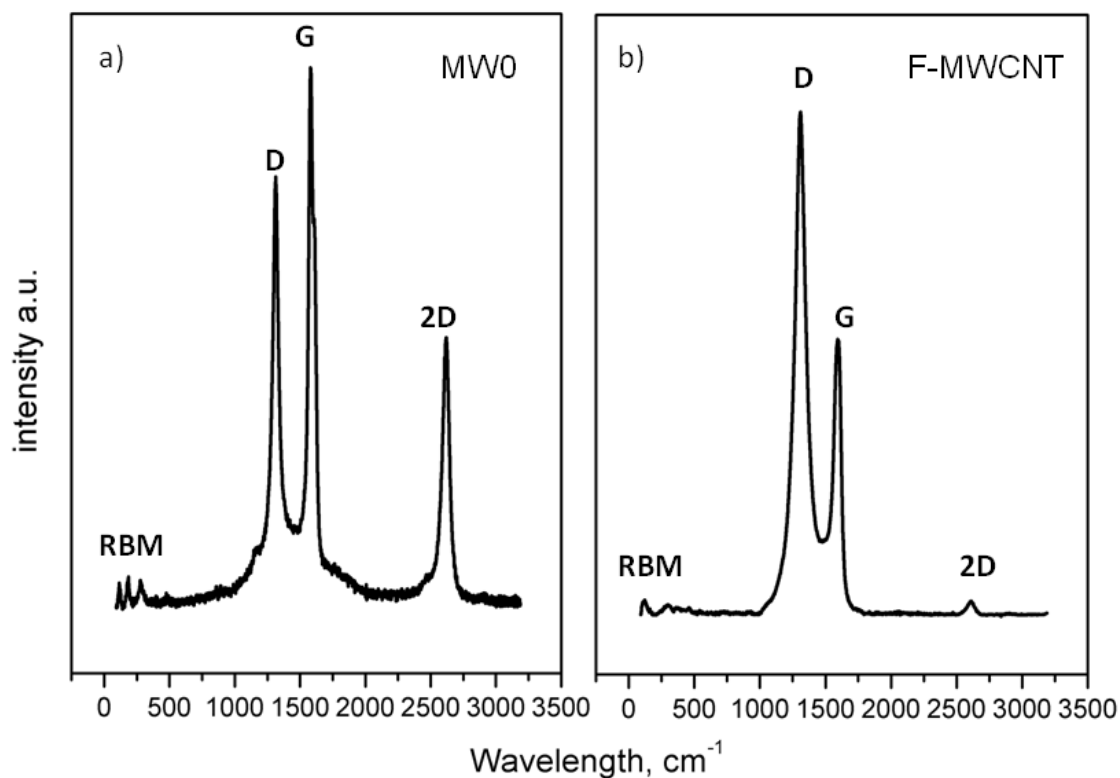


Рисунок 82. Спектры комбинационного рассеяния (a) MW0 и (b) F-MWCNT.

Как видно из Рисунка 83, добавка F-MWCNT влияет на спектр оптического поглощения незначительно. Это связано с тем, что содержание F-MWCNT в активном слое невелико. Небольшое изменение интенсивности этих спектров, вероятно, связано с незначительным изменением толщины композитных пленок.

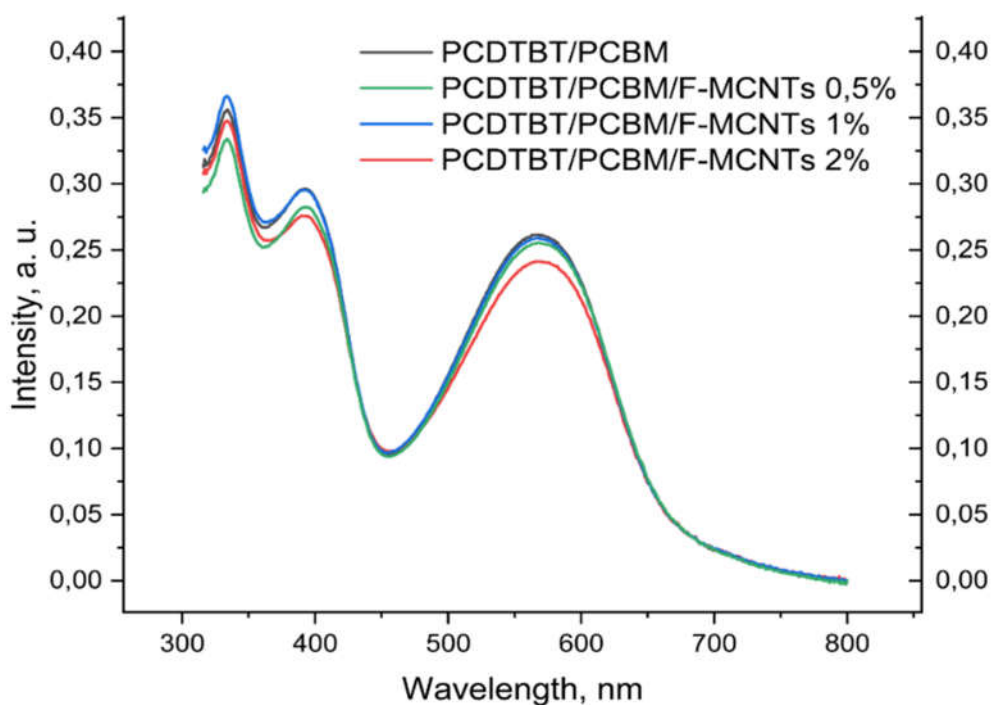


Рисунок 83. Спектры оптического поглощения тонких пленок композита PCDTBT/PC₆₀BM с различным количеством F-MWCNT.

6.3.2 Влияние добавки F-MWCNT на эффективность фотовольтаических ячеек

Для исследования влияния добавки F-MWCNT были изготовлены фотоэлектрические элементы с архитектурой ITO/PEDOT:PSS/Активный слой/LiF/Al с использованием чистого композита PCDTBT/PC₆₀BM и композита с добавками 2%, 1% и 0,5% F-MWCNT (Таблица 11). При измерении вольтамперных характеристик (Рисунок 84) оказалось, что в случае добавления в композит F-MWCNT улучшаются показатели FF, J_{sc} и PCE по сравнению с чистым композитом PCDTBT/PC₆₀BM, в то время как V_{oc} незначительно снижается. При концентрации добавки в 2%-ной начинает снижаться J_{sc}. Предположительно, это связано с агрегацией F-MWCNT при высоких концентрациях.

Все фотоэлектрические параметры, за исключением FF, снизились при добавлении к композиту PCDTBT/PC₆₀BM MW0 (1%) (Рисунок 85), что было вполне ожидаемо.

Таблица 11. Вольтамперные характеристики устройств с архитектурой ITO/PEDOT:PSS/Активный слой/LiF/Al (сверху приведены характеристики для лучших устройств)

	Voc, B	Jsc, mA/cm²	FF, %	PCE, %
PCDTBT/PC ₆₀ BM	0.983	8.61	38.1	3.18
	0.977 ± 0.006	8.50 ± 0.20	37.5 ± 0.5	3.11 ± 0.09
PCDTBT/PC ₆₀ BM/F-MWCNT 0.25%	0.983	8.93	40.9	3.59
	0.981 ± 0.002	8.90 ± 0.10	40.0 ± 1.0	3.50 ± 0.10
PCDTBT/PC ₆₀ BM/F-MWCNT 0.5%	0.980	8.76	41.7	3.59
	0.979 ± 0.002	8.80 ± 0.10	41.2 ± 0.7	3.54 ± 0.07
PCDTBT/PC ₆₀ BM/F-MWCNT 1%	0.977	9.00	41.9	3.67
	0.973 ± 0.004	8.90 ± 0.20	41.0 ± 0.9	3.50 ± 0.10
PCDTBT/PC ₆₀ BM/F-MWCNT 2%	0.966	8.52	42.0	3.46
	0.965 ± 0.002	8.30 ± 0.20	41.6 ± 0.6	3.30 ± 0.10
PCDTBT/PC ₆₀ BM/MW0 1%	0.897	7.44	41.3	2.75
	0.890 ± 0.010	7.40 ± 0.20	40.6 ± 0.5	2.69 ± 0.08

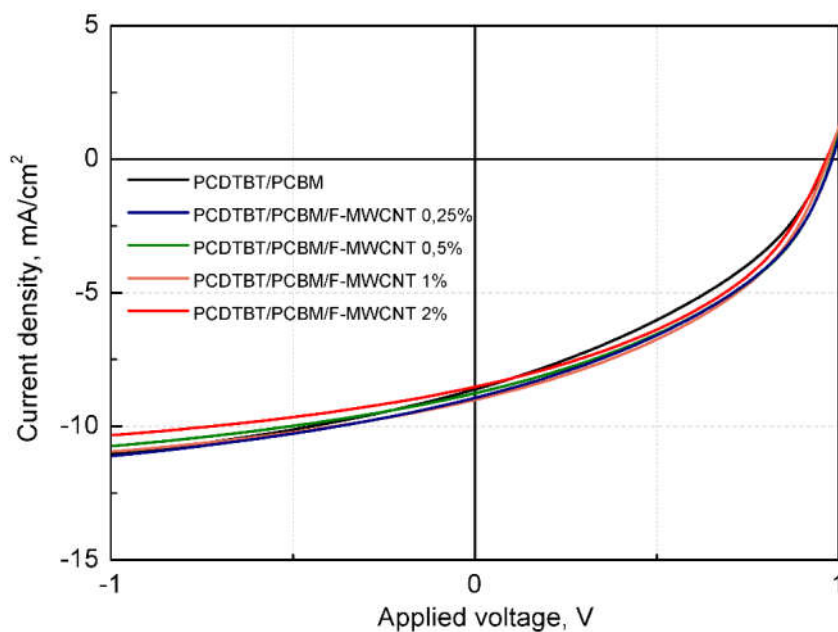


Рисунок 84. Вольтамперные кривые для лучших устройств с архитектурой ИТО/PEDOT:PSS/Активный слой/LiF/Al на основе композита PCDTBT/PC₆₀BM без добавок и с добавкой в различных концентрациях.

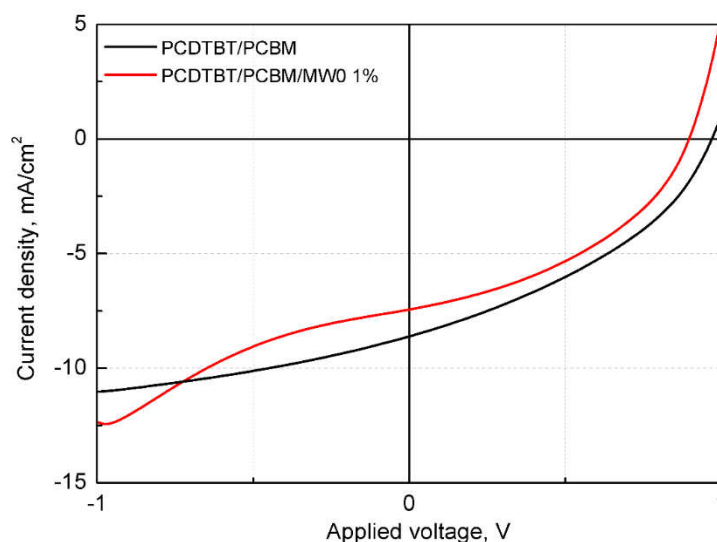


Рисунок 85. Вольтамперные кривые для лучших устройств с архитектурой ИТО/PEDOT:PSS/Активный слой/LiF/Al на основе композита PCDTBT/PC₆₀BM без добавок (черная линия) и с добавкой MW0 (красная линия).

Таблица 12. Вольтамперные характеристики ячеек с архитектурой ИТО/PEDOT: PSS/Активный слой/Au. (сверху приведены характеристики для лучших устройств)

	V_{oc}, В	J_{sc}, mA/cm²	FF, %	PCE, %
PCDTBT/PC ₆₀ BM	0,39	7,06	28,47	0,77
	0,38 ± 0,01	6,80 ± 0,3	28,4 ± 0,2	0,74 ± 0,10
PCDTBT/PC ₆₀ BM/F-MWCNT 0,5%	0,46	12,44	29,50	1,66
	0,45 ± 0,01	12,05 ± 0,4	29,5 ± 0,2	1,61 ± 0,10
PCDTBT/PC ₆₀ BM/F-MWCNT 1%	0,43	11,40	28,70	1,41
	0,39 ± 0,01	9,99 ± 0,5	27,2 ± 0,6	1,05 ± 0,25
PCDTBT/PC ₆₀ BM/F-MWCNT 2%	0,44	12,43	30,63	1,68
	0,43 ± 0,02	10,69 ± 1,5	30,3 ± 0,4	1,39 ± 0,56
PCDTBT/PC ₆₀ BM/MW0 1%	0,45	13,21	32,67	1,94
	0,44 ± 0,01	13,00 ± 0,3	31,8 ± 0,8	1,83 ± 0,21

Существенно более низкие PCE этих ячеек по сравнению с ячейками с алюминиевым электродом связано главным образом с более низкими значениями V_{oc}. Это ожидаемо, поскольку работа выхода золота значительно больше, чем у алюминия. Золотой электрод не является оптимальным для полимерных/фуллереновых солнечных элементов [139]. Необходимо отметить, что добавка F-MWCNT улучшает все фотоэлектрические параметры элементов с золотым катодом. Однако PCE таких элементов все равно ниже, чем у элементов с алюминиевым электродом.

Эффективная подвижность зарядов была оценена методом фото-CELIV в устройствах на основе чистого композита PCDTBT/PC₆₀BM и композитов, содержащих 2%, 1%, 0,5% и 0,25% от массы полимера F-MWCNT (Приложении 8). Добавление F-MWCNT не оказывает значительного влияния на подвижность зарядов в активном слое. Некоторая неравномерность зависимости подвижности от концентрации F-MWCNT может быть связана с изменением толщины активного слоя. В любом случае, увеличения эффективной подвижности не наблюдается. Это позволяет предположить, что добавленные F-MWCNT сами по себе не участвуют в переносе заряда. Вместо этого добавление F-MWCNT может оптимизировать морфологию активного слоя, что приводит к улучшению характеристик устройств, аналогично фторированным SWCNT.

Метод LEPR был использован для определения различий в светоиндуцированных процессах в композитах PCDTBT/PC₆₀BM с добавкой F-MWCNT и без нее. Спектры ЭПР тонких пленок композитов PCDTBT/PC₆₀BM и PCDTBT/PC₆₀BM/F-MWCNT (2%) очень схожи между собой (Рисунок 86).

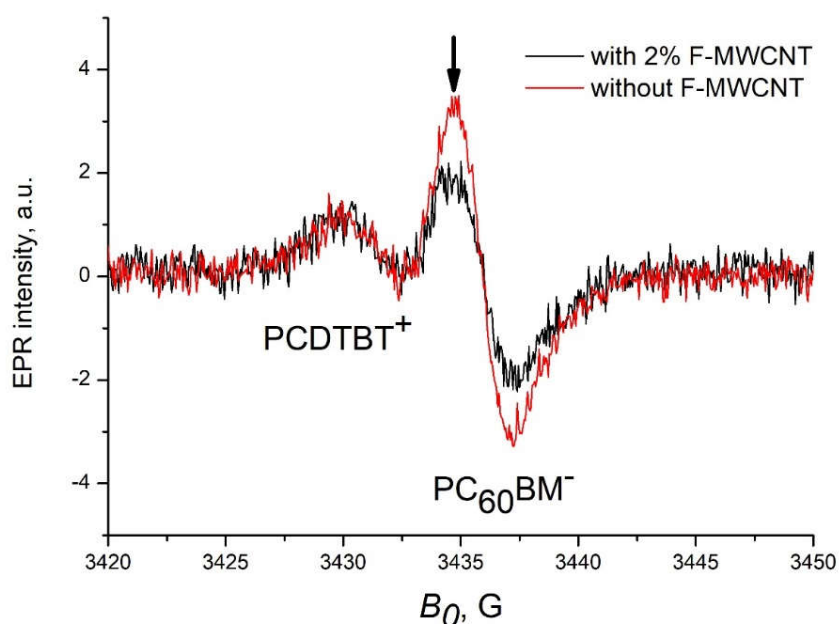


Рисунок 86. Светоиндуцированные спектры ЭПР для композитов PCDTBT/PC₆₀BM (красная линия) и PCDTBT/PC₆₀BM/F-MWCNT (2%) (черная линия). Температура 85 К, амплитуда модуляции 3 Гс, мощность СВЧ-излучения 6,3 мВт. Стрелкой отмечена спектральная позиция, в которой были зарегистрированы спады LEPR.

Спады LEPR проанализированы с помощью модели множественного захвата. Хотя низкотемпературные спектры LEPR композитов PCDTBT/PC₆₀BM и PCDTBT/PC₆₀BM/F-MWCNT (Рисунок 86) практически идентичны, спады сигнала сильно отличаются (Рисунок 87).

Во-первых, сигнал LEPR для композита с F-MWCNT затухает заметно быстрее (об этом свидетельствует разница в шкале абсцисс на Рисунке 87), что означает более быструю негеминальную рекомбинацию. Однако в данном случае измерения выполняются на изолированных донорно-акцепторных композитах в отсутствие электродов. В этом случае весь фотоиндуцированный заряд неизбежно рекомбинирует, а их быстрая рекомбинация подразумевает беспрепятственную диффузию заряда вблизи границы раздела донор/акцептор. Во-вторых, численное моделирование в соответствии с уравнением (30) дает значение α для композита с F-MWCNT намного больше, чем для чистого композита, что в свою очередь приводит к значению E_0 36 мэВ и 13 мэВ для композитов PCDTBT/PC₆₀BM и PCDTBT/PC₆₀BM/F-MWCNT соответственно. Значительно меньшее значение для композита PCDTBT/PC₆₀BM/F-MWCNT свидетельствует об изменении морфологии фазы PCDTBT и/или PC₆₀BM. Предположительно, F-MWCNT, благодаря своей регулярной структуре, оказывают упорядочивающее действие на остальную часть композита и, таким образом, подавляют энергетический беспорядок. Это, в свою очередь, облегчает разделение зарядов и их перемещение к электродам в композите PCDTBT/PC₆₀BM/F-MWCNT в устройстве.

Таблица 13. Рассчитанные по модели МТ параметры для композитов PCDTBT/PC₆₀BM и PCDTBT/PC₆₀BM/F-MWCNT (2%) для температуры 85К.

PCDTBT/PC ₆₀ BM		PCDTBT/PC ₆₀ BM/F-MWCNT (2%)	
α	E_0 , эВ	α	E_0 , эВ
0,580	0,036	0,196	0,013

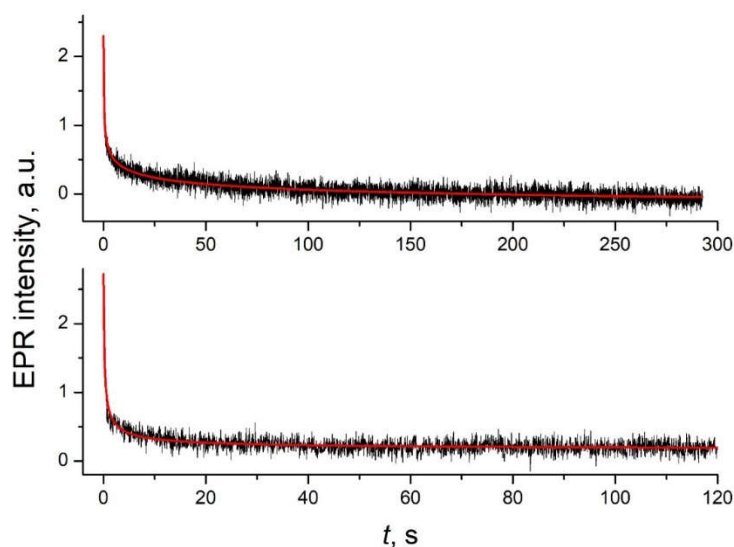


Рисунок 87. Кинетики спада светоиндуцированного сигнала ЭПР для композитов (сверху) PCDTBT/PC₆₀BM и (снизу) PCDTBT/PC₆₀BM/F-MWCNT 2%. Черные линии: экспериментальные данные, красные линии: численная аппроксимация по формуле (12). Температура 85 К, амплитуда модуляции 3 Гс, мощность микроволнового излучения 6,3 мВт.

Для каждой выборки было усреднено восемь спадов, чтобы улучшить соотношение сигнал/шум.

6.4 Заключение к Главе 6

Разработан способ получения F-MWCNT с высокой степенью фторирования и подходящим размером индивидуальных нанотрубок для использования в создании фотовольтаических ячеек.

Добавление F-MWCNT с массовой долей в диапазоне от 0,25 % до 2% к активному слою PCDTBT/PC₆₀BM приводит к улучшению характеристик устройств: FF, J_{sc} и PCE. Как правило, добавки увеличивают PCE примерно на 20%. Улучшение характеристик фотовольтаических ячеек, предположительно, связано с изменениями морфологии активного слоя при добавлении F-MWCNT. Уменьшение энергетического беспорядка в композите PCDTBT/PC₆₀BM/F-MWCNT 2% по сравнению с чистым композитом, установленное с помощью метода светоиндуцированного ЭПР, является косвенным свидетельством модификации наноморфологии PCDTBT/PC₆₀BM.

Таким образом, фторированные MWCNT представляются перспективным материалом, который может быть использован в качестве нелетучей добавки к полимер/фуллереновым композитам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Композит PCDTBT/AT1 обладает свойствами, которые необходимы для создания активного слоя эффективного фотоэлемента, при этом параметры фотоэлектрического преобразования ячеек на его основе оказались хуже, чем параметры ячеек на основе PCDTBT/PCBM. Причины низкой эффективности композита PCDTBT/AT1 выяснены методами ЭПР спектроскопии и экстракции зарядов линейно возрастающим напряжением (photo-CELIV) и установлено, что в фазе AT1 более низкая подвижность носителей заряда по сравнению с PCBM, начальное расстояние между зарядами в композите PCDTBT/AT1 значительно меньше, чем в композите PCDTBT/PCBM. Квантовохимические расчёты также подтверждают, что причиной как низкой подвижности электронов в фазе AT1, так и короткого начального расстояния между зарядами, является сильная локализация электронов в AT1 по сравнению с PCBM

2) Разработана и применена методика обработки исходных смесей SWCNT позволяющая получить материалы с узким распределением по длине и без примеси металлических CNT. Для превращения металлических CNT в полупроводниковые был применен метод ковалентной функционализации — фторирование. Характеризация обработанных фторированных CNT проводилась с использованием методов СЭМ, АСМ, ЦВА и элементного анализа.

3) Добавление F-SWCNT и F-MWCNT к полимер/фуллереновым композитам воспроизводимо приводит к улучшению параметров фотоэлектрического преобразования устройств по сравнению с параметрами, которые демонстрируют устройства на композитах без добавок. F-SWCNT и F-MWCNT действуют как нелетучая добавка к активной среде, оптимизирующая морфологию донорно-акцепторного композита

4) Наличие сигнала ЭСЭ вне фазы в композите полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок с донорным полимером подтверждает механизм генерации зарядов через образования состояния с переносом заряда, как и в полимер/фуллереновых композитах.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

AT1	2,2'-[2,2'-(9,9-диоктил-9H-флуорен-2,7-диил)бис(антра[2,3-b]тиофен-5,10-диилиден)]тетрамалонитрил
CNT	углеродные нанотрубки
CELIV	экстракция зарядов линейно растущим напряжением
CTS	состояние с переносом заряда
E_g	ширина запрещенной зоны
ESE (ЭСЭ)	электронное спиновое эхо
FF	фактор заполнения
FM	металлический сплав Bi/In/Sn = 32,5%/51%/16,5%
F-MWCNT	фторированные многостенные углеродные нанотрубки
F-SWCNT	фторированные одностенные углеродные нанотрубки
J_{sc}	ток короткого замыкания
HOMO	высшая занятая молекулярная орбиталь
ITO	оксид индия-олова (In_2O_3/SnO_2)
LEPR	светоиндуцированный сигнал ЭПР
LUMO	низшая свободная молекулярная орбиталь
MWCNT	многостенные углеродные нанотрубки
PCDTBT	поли[N-9''-гептадеканил-2,7-карбазол-алт-5,5-(4,7-ди-2-тиенил-2',1',3'-бензотиадиазол)]

PCE	эффективность преобразования энергии
PEDOT: PSS	поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат
PFN	поли [(9,9-диоктил-2,7-флуорен)-алт-(9,9-бис (3 '- (N, N-диметиламино) пропил) -2,7-флуорен)]
PC ₆₀ BM	метиловый эфир фенил-C61-бутановой кислоты
PC ₇₀ BM	метиловый эфир фенил-C71-бутановой кислоты
P3HT	регулярный поли-3-гексилтиофен
RRa-P3HT	нерегулярный поли-3-гексилтиофен
SCLC	ток, ограниченный объемным зарядом
s-SWCNT	полупроводниковые одностенные углеродные нанотрубки
V _{oc}	напряжение холостого хода
АСМ	атомно-силовая микроскопия
А/Э	абсорбция/эмиссия
СКПП	спин-коррелированная поляронная пара
СВЧ	сверхвысокочастотное излучение
ЦВА	циклическая вольтамперометрия
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю, д.ф.-м.н., профессору РАН, Кулику Леониду Викторовичу за бесценный опыт и предоставление возможности осуществить настоящее исследование.

Кроме того, автор выражает благодарность коллективу лаборатории химии и физики свободных радикалов ИХКГ СО РАН за создание благоприятной рабочей атмосферы. Отдельно автор благодарит д.ф.-м.н. профессора Дзюбу Сергея Андреевича за поддержку, огромную помощь в подготовке диссертации на финальных этапах и за переданный ценный опыт в написании научной работы и её достойном представлении. Автор выражает теплые слова благодарности к.ф.-м.н. Уварову М.Н., к.х.н. Баранову Д.С., Кравец Н.В. и Куликовой А.В. за дружескую поддержку и готовность оказать помощь в любых научных вопросах.

Автор благодарит за совместную работу к.ф.-м.н. Зиновьева В.А., д.х.н. Грицан Н.П., д.х.н. Казанцева М.С. к.ф.-м.н. Дегтяренко К.М., Гурову О.А.

В заключении автор выражает огромную благодарность близким людям за постоянную поддержку и заботу: маме Черкашиной Анне Сергеевне и верным друзьям: Вакунову А.В., Овечкину А.Н., Томановскому Я.В. и Украинцеву А.А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ritchie H., Roser M., Rosado P. Global direct primary energy consumption //Our World in Data. – 2020.
2. Outlook A. E. et al. Energy information administration //Department of Energy. – 2010. – Т. 92010. – №. 9. – С. 1-15
3. Havlicek, M. Degradation kinetics in different polymer–fullerene blends investigated by electron spin resonance / M. Havlicek, N. S. Sariciftci, M. C. Scharber // Journal of Materials Research. – 2018. – Vol. 33. – № 13. – P. 1853-1859. – DOI 10.1557/jmr.2018.210.
4. Price J. S. Wide-angle Optics for Full Day Operation of a Planar Solar Concentrator Employing High Efficiency Microcell Photovoltaics. – 2015.
5. Mazzi K. A., Luscombe C. K. The future of organic photovoltaics //Chemical Society Reviews. – 2015. – Т. 44. – №. 1. – С. 78-90.
6. Паращук Д. Ю. и др. Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии //Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – №. 6. – С. 107-117
7. Silicon solar cells: toward the efficiency limits / L. C. Andreani, A. Bozzola, P. Kowalczewski [et al.] // Advances in Physics: X. – 2019. – Vol. 4. – Silicon solar cells. – № 1. – P. 1548305. – DOI 10.1080/23746149.2018.1548305.
8. Zhao J., Wang A., Green M. A. 24.5% Efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency PERL cells on FZ substrates //Progress in photovoltaics: research and applications. – 1999. – Т. 7. – №. 6. – С. 471-474.
9. Green M. A. The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution //Progress in photovoltaics: research and applications. – 2009. – Т. 17. – №. 3. – С. 183-189.
10. Masuko K. et al. Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell //IEEE Journal of Photovoltaics. – 2014. – Т. 4. – №. 6. – С. 1433-1435.
11. Levi D. H. et al. Solar cell efficiency tables (version 51) //Progress in Photovoltaics. – 2017. – Т. 26. – №. NREL/JA-5J00-70757

12. Wild-Scholten, M. D. Environmental Life Cycle Inventory of Crystalline Silicon Photovoltaic Module Production / M. D. Wild-Scholten, E. A. Alsema // MRS Proceedings. – 2005. – Vol. 895. – P. 0895-G03-04. – DOI 10.1557/PROC-0895-G03-04
13. Key issues for fabrication of high quality amorphous and microcrystalline silicon solarcells / M. Kondo, T. Matsui, Y. Nasuno [et al.] // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 501. – № 1-2. – P. 243-246. – DOI 10.1016/j.tsf.2005.07.243.
14. Toxicity Evaluation of Boron- and Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals toward *Shewanella oneidensis* MR-1 / B. Zhi, S. Mishra, N. V. Hudson-Smith [et al.] // ACS Applied Nano Materials. – 2018. – Vol. 1. – № 9. – P. 4884-4893. – DOI 10.1021/acsanm.8b01053.
15. Long-term leaching of photovoltaic modules / J. Nover, R. Zapf-Gottwick, C. Feifel [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 56. – № 8S2. – P. 08MD02. – DOI 10.7567/JJAP.56.08MD02.
16. Green M. A., Ho-Baillie A., Snaith H. J. The emergence of perovskite solar cells //Nature photonics. – 2014. – T. 8. – № 7. – C. 506-514.
17. Shaikh J. S. et al. Perovskite solar cells: In pursuit of efficiency and stability //Materials & Design. – 2017. – T. 136. – C. 54-80.
18. Zafoschnig L. A., Nold S., Goldschmidt J. C. The race for lowest costs of electricity production: techno-economic analysis of silicon, perovskite and tandem solar cells //IEEE Journal of Photovoltaics. – 2020. – T. 10. – № 6. – C. 1632-1641.
19. Machín A., Márquez F. Advancements in photovoltaic cell materials: Silicon, Organic, and Perovskite Solar cells //Materials. – 2024. – T. 17. – № 5. – C. 1165.
20. Hailegnaw B. et al. Rain on methylammonium lead iodide based perovskites: possible environmental effects of perovskite solar cells //The journal of physical chemistry letters. – 2015. – T. 6. – № 9. – C. 1543-1547.
21. Sharma R. et al. Stability and efficiency issues, solutions and advancements in perovskite solar cells: A review //Solar Energy. – 2022. – T. 244. – C. 516-535.
22. Domanski K. et al. Not all that glitters is gold: metal-migration-induced degradation in perovskite solar cells //ACS nano. – 2016. – T. 10. – № 6. – C. 6306-6314.
23. Facchetti A. π -Conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications //Chemistry of Materials. – 2011. – T. 23. – № 3. – C. 733-758

24. Zhokhavets U. et al. Relation between absorption and crystallinity of poly (3-hexylthiophene)/fullerene films for plastic solar cells //Chemical Physics Letters. – 2006. – T. 418. – №. 4-6. – C. 347-350.
25. Mishra A. et al. A–D–A-type S, N-heteropentacenes: next-generation molecular donor materials for efficient vacuum-processed organic solar cells //Adv Mater. – 2014. – T. 26. – №. 42. – C. 7217-7223.
26. Guest-oriented non-fullerene acceptors for ternary organic solar cells with over 16.0% and 22.7% efficiencies under one-sun and indoor light / Y. Cho, T. Kumari, S. Jeong [et al.] // Nano Energy. – 2020. – Vol. 75. – P. 104896. – DOI 10.1016/j.nanoen.2020.104896.
27. Darling S. B., You F. The case for organic photovoltaics //Rsc Advances. – 2013. – T. 3. – №. 39. – C. 17633-17648.
28. High Efficiency Polymer Solar Cells with Long Operating Lifetimes / C. H. Peters, I. T. Sachs-Quintana, J. P. Kastrop [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2011. – Vol. 1. – № 4. – P. 491-494. – DOI 10.1002/aenm.201100138.
29. Ding L. et al. Polymer semiconductors: synthesis, processing, and applications //Chemical Reviews. – 2023. – T. 123. – №. 12. – C. 7421-7497.
30. Li Y. Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: toward suitable electronic energy levels and broad absorption //Accounts of chemical research. – 2012. – T. 45. – №. 5. – C. 723-733.
31. Li S. et al. A wide band gap polymer with a deep highest occupied molecular orbital level enables 14.2% efficiency in polymer solar cells //Journal of the American Chemical Society. – 2018. – T. 140. – №. 23. – C. 7159-7167.
32. Recent Advances of Solution-Processed Heterojunction Oxide Thin-Film Transistors / Y.Li, C. Zhao, D. Zhu [et al.] // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10. – № 5. – P. 965. – DOI10.3390/nano10050965.
33. Dang M. T., Hirsch L., Wantz G. P3HT: PCBM, best seller in polymer photovoltaic research/// Advanced Materials. – (2011): 3597-3602.
34. Arulraj A. et al. Solution processed inverted organic bulk heterojunction solar cells under ambient air-atmosphere //Journal of Inorganic and Organometallic polymers and materials. – 2018. – T. 28. – C. 1029-1036.

35. Von Hauff E., Dyakonov V., Parisi J. Study of field effect mobility in PCBM films and P3HT: PCBM blends //Solar energy materials and solar cells. – 2005. – T. 87. – №. 1-4. – C. 149-156.
36. Li G. et al. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly (3-hexylthiophene) //Journal of Applied Physics. – 2005. – T. 98. – №. 4.
37. Zhu Y. et al. Improving the charge carrier transport and suppressing recombination of soluble squaraine-based solar cells via parallel-like structure //Materials. – 2018. – T. 11. – №. 5. – C. 759.
38. Park S. H. et al. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100% //Nature photonics. – 2009. – T. 3. – №. 5. – C. 297-302.
39. Wang H. et al. Exciton diffusion and charge transfer dynamics in nano phase-separated P3HT/PCBM blend films //Nanoscale. – 2011. – T. 3. – №. 5. – C. 2280-2285.
40. Hoppe H., Sariciftci N. S. Polymer solar cells //Photoresponsive Polymers II. –Springer, Berlin, Heidelberg, 2007. – C. 1-86.
41. Chen W., Zhang Q. Recent progress in non-fullerene small molecule acceptors in organic solar cells (OSCs) //Journal of Materials Chemistry C. – 2017. – T. 5. – №. 6. – C. 1275-1302.
42. Zeng Y. et al. Enhanced charge transport and broad absorption enabling record 18.13% efficiency of PM6: Y6 based ternary organic photovoltaics with a high fill factor over 80% //Advanced Functional Materials. – 2022. – T. 32. – №. 13. – C. 2110743.
43. Deibel, C. Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells C. Deibel, V. Dyakonov // Reports on Progress in Physics. – 2010. – Vol. 73. – № 9. – P. 096401. – DOI 10.1088/0034-4885/73/9/096401
44. Jao, M.-H. Achieving a high fill factor for organic solar cells / M.-H. Jao, H.-C. Liao, W.F. Su // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Vol. 4. – № 16. – P. 5784-5801. – DOI 10.1039/C6TA00126B.
45. Baranov D. S. et al. Synthesis of 2, 2'-[2, 2'-(arenyldiyl) bis (anthra [2, 3-b] thiophene-5, 10-diylidene)] tetrapropanedinitriles and their performance as non-fullerene acceptors in organic photovoltaics //Synthetic Metals. – 2019. – T. 255. – C. 116097.
46. Jo J. et al. Three-Dimensional Bulk Heterojunction Morphology for Achieving High Internal Quantum Efficiency in Polymer Solar Cells //Advanced Functional Materials. – 2009. – T. 19. – №. 15. – C. 2398-2406.

47. Bansal N. et al. Influence of crystallinity and energetics on charge separation in polymer–inorganic nanocomposite films for solar cells //Scientific reports. – 2013. – T. 3. – C. 1531.
48. Ray, B. Can morphology tailoring improve the open circuit voltage of organic solar cells? / B. Ray, M. S. Lundstrom, M. A. Alam // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 100. – № 1. – P. 013307. – DOI 10.1063/1.3672221.
49. Tang C. W. Two-layer organic photovoltaic cell //Applied physics letters. – 1986. – T. 48. – №. 2. – C. 183-185.
50. Gurney R. S., Lidzey D. G., Wang T. A review of non-fullerene polymer solar cells: from device physics to morphology control //Reports on Progress in Physics. – 2019. – T. 82. – №. 3. – C. 036601.
51. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks / J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham [et al.] // Nature. – 1995. – Vol. 376. – № 6540. – P. 498-500. – DOI 10.1038/376498a0.
52. Simultaneous Enhancement of Open-Circuit Voltage, Short-Circuit Current Density, and Fill Factor in Polymer Solar Cells / Z. He, C. Zhong, X. Huang [et al.] // Advanced Materials. – 2011. – Vol. 23. – № 40. – P. 4636-4643. – DOI 10.1002/adma.201103006.
53. Janpatompong Y. et al. Mechanical stability of cis, trans-poly (p-phenylene vinylenes) //Polymer Chemistry. – 2023. – T. 14. – №. 16. – C. 1978-1982.
54. Kouijzer S. et al. Predicting morphologies of solution processed polymer: fullerene blends //Journal of the American Chemical Society. – 2013. – T. 135. – №. 32. – C. 12057-12067.
55. The coupling and competition of crystallization and phase separation, correlating thermodynamics and kinetics in OPV morphology and performances / Z. Wang, K. Gao, Y. Kan [et al.] // Nature Communications. – 2021. – Vol. 12. – № 1. – P. 332. – DOI 10.1038/s41467- 020-20515-3.
56. The coupling and competition of crystallization and phase separation, correlating thermodynamics and kinetics in OPV morphology and performances / Z. Wang, K. Gao, Y. Kan [et al.] // Nature Communications. – 2021. – Vol. 12. – № 1. – P. 332. – DOI 10.1038/s41467- 020-20515-3.
57. Yang C. et al. Fluorination strategy enables greatly improved performance for organic solar cells based on polythiophene derivatives //Chinese Chemical Letters. – 2021. – T. 32. – №. 7. – C. 2274-2278.

58. Progress of additives for morphology control in organic photovoltaics / Z. Li, X. Kong, Y. Liu [et al.] // Chinese Chemical Letters. – 2024. – Vol. 35. – № 6. – P. 109378. – DOI 10.1016/j.ccllet.2023.109378.
59. Mauer R., Kastler M., Laquai F. The impact of polymer regioregularity on charge transport and efficiency of P3HT: PCBM photovoltaic devices // Advanced Functional Materials. – 2010. – T. 20. – №. 13. – C. 2085-2092.
60. Motaung D. E. et al. Thermal-induced changes on the properties of spin-coated P3HT: C60 thin films for solar cell applications // Solar energy materials and solar cells. – 2009. – T. 93. – №. 9. – C. 1674-1680
61. Miller S. et al. Investigation of nanoscale morphological changes in organic photovoltaics during solvent vapor annealing // Journal of materials chemistry. – 2008. – T. 18. – №. 3. – C. 306-312.
62. McDowell C., Bazan G. C. Organic solar cells processed from green solvents // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. – 2017. – T. 5. – C. 49-54
63. Mahadevapuram R. C. et al. Low-boiling-point solvent additives can also enable morphological control in polymer solar cells // Synthetic metals. – 2013. – T. 185. – C. 115-119.
64. Xie, X., et al. Vertical Distribution in Inverted Nonfullerene Polymer Solar Cells by Layer-by-Layer Solution Fabrication Process. // Phys. Status Solidi RRL, 2100386 (2021)
65. Li C. et al. Achieving record-efficiency organic solar cells upon tuning the conformation of solid additives // Journal of the American Chemical Society. – 2022. – T. 144. – №. 32. – C. 14731-14739.
66. Li C. et al. Achieving record-efficiency organic solar cells upon tuning the conformation of solid additives // Journal of the American Chemical Society. – 2022. – T. 144. – №. 32. – C. 14731-14739.
67. Yang Y. N. et al. An organic small molecule as a solid additive in non-fullerene organic solar cells with improved efficiency and operational stability // Chinese Journal of Polymer Science. – 2023. – T. 41. – №. 2. – C. 194-201.
68. Cho Y. et al. Guest-oriented non-fullerene acceptors for ternary organic solar cells with over 16.0% and 22.7% efficiencies under one-sun and indoor light // Nano Energy. – 2020. – T. 75. – C. 104896.

69. Dong M. et al. 19.0% efficiency binary organic solar cells enabled by using a building block as solid additive //Nano Energy. – 2024. – T. 119. – C. 109097
70. Xu X. et al. Polymer solar cells with 18.74% efficiency: from bulk heterojunction to interdigitated bulk heterojunction //Advanced Functional Materials. – 2022. – T. 32. – №. 4. – C. 2108797.
71. Zhang J. et al. Material insights and challenges for non-fullerene organic solar cells based on small molecular acceptors //Nature Energy. – 2018. – T. 3. – №. 9. – C. 720-731.
72. Duan L. et al. Trade-off between exciton dissociation and carrier recombination and dielectric properties in Y6-sensitized nonfullerene ternary organic solar cells //Energy Technology. – 2020. – T. 8. – №. 1. – C. 1900924.
73. Duan L. et al. Non-fullerene-derivative-dependent dielectric properties in high-performance ternary organic solar cells //IEEE Journal of Photovoltaics. – 2019. – T. 9. – №. 4. – C. 1031-1039.
74. Kang H. et al. Bulk-heterojunction organic solar cells: five core technologies for their commercialization //Advanced Materials. – 2016. – T. 28. – №. 36. – C. 7821-7861.
75. Du X. et al. Efficient polymer solar cells based on non-fullerene acceptors with potential device lifetime approaching 10 years //Joule. – 2019. – T. 3. – №. 1. – C. 215-226.
76. Duan L., Uddin A. Progress in stability of organic solar cells //Advanced Science. – 2020. – T. 7. – №. 11. – C. 1903259.
77. Limbu S. et al. Impact of initial bulk-heterojunction morphology on operational stability of polymer: fullerene photovoltaic cells //Advanced Materials Interfaces. – 2019. – T. 6. – №. 6. – C. 1801763.
78. Heiber M. C. et al. Encounter-limited charge-carrier recombination in phase-separated organic semiconductor blends //Physical review letters. – 2015. – T. 114. – №. 13. – C. 136602.
79. Fraga Domínguez I., Distler A., Lürer L. Stability of organic solar cells: The influence of nanostructured carbon materials //Advanced Energy Materials. – 2017. – T. 7. – №. 10. – C. 1601320.
80. Zhou K., Xin J., Ma W. Hierarchical morphology stability under multiple stresses in organic solar cells //ACS Energy Letters. – 2019. – T. 4. – №. 2. – C. 447-455.
81. Franke R. et al. Long-term stability of tandem solar cells containing small organic molecules //Solar energy materials and solar cells. – 2008. – T. 92. – №. 7. – C. 732-735.

82. Cheng P., Zhan X. Stability of organic solar cells: challenges and strategies //Chemical Society Reviews. – 2016. – Т. 45. – №. 9. – С. 2544-2582.
83. Tamai Y. et al. Light-induced degradation mechanism in poly (3-hexylthiophene)/fullerene blend solar cells //Advanced Energy Materials. – 2016. – Т. 6. – №. 11. – С. 1600171.
84. Deschler F. et al. The effect of ageing on exciton dynamics, charge separation, and recombination in P3HT/PCBM photovoltaic blends //Advanced Functional Materials. – 2012. – Т. 22. – №. 7. – С. 1461-1469.
85. Speller E. M. The significance of fullerene electron acceptors in organic solar cell photo-oxidation //Materials Science and Technology. – 2017. – Т. 33. – №. 8. – С. 924-933.
86. Pont S. et al. Stability of polymer: PCBM thin films under competitive illumination and thermal stress //Advanced Functional Materials. – 2018. – Т. 28. – №. 40. – С. 1802520.
87. Zhang C. et al. Intramolecular RET enhanced visible light-absorbing bodipy organic triplet photosensitizers and application in photooxidation and triplet–triplet annihilation upconversion //Journal of the American Chemical Society. – 2013. – Т. 135. – №. 28. – С. 10566-10578.
88. Aygül U. et al. Energy level alignment of a P3HT/fullerene blend during the initial steps of degradation //The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Т. 117. – №. 10. – С. 4992-4998.
89. Clarke T. M. et al. Photodegradation in encapsulated silole-based polymer: PCBM solar cells investigated using transient absorption spectroscopy and charge extraction measurements //Advanced Energy Materials. – 2013. – Т. 3. – №. 11. – С. 1473-1483.
90. Reese M. O. et al. Photoinduced degradation of polymer and polymer–fullerene active layers: experiment and theory //Advanced Functional Materials. – 2010. – Т. 20. – №. 20. – С. 3476-3483.
91. An Q. et al. Versatile ternary organic solar cells: a critical review //Energy & Environmental Science. – 2016. – Т. 9. – №. 2. – С. 281-322.
92. De Zerio, A. D. Glass Forming Acceptor Alloys for Highly Efficient and Thermally Stable Ternary Organic Solar Cells / A. D. De Zerio, C. Müller // Advanced Energy Materials. – 2018. – Vol. 8. – № 28. – P. 1702741. – DOI 10.1002/aenm.201702741.
93. КОБЕЛЕВА Е. С. и др. ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ //ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. – №. 12. – С. 2427-2433.

94. Li Y., Li T., Lin Y. Stability: next focus in organic solar cells based on non-fullerene acceptors //Materials Chemistry Frontiers. – 2021. – T. 5. – №. 7. – C. 2907-2930.
95. Bansal N. et al. Influence of crystallinity and energetics on charge separation in polymer–inorganic nanocomposite films for solar cells //Scientific reports. – 2013. – T. 3. – C. 1531.
96. Few S., Frost J. M., Nelson J. Models of charge pair generation in organic solar cells //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – T. 17. – №. 4. – C. 2311-2325
97. Gao F., Inganäs O. Charge generation in polymer–fullerene bulk-heterojunction solar cells //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – T. 16. – №. 38. – C. 20291-20304.
98. Dennler G. et al. Angle dependence of external and internal quantum efficiencies in bulk-heterojunction organic solar cells //Journal of Applied Physics. – 2007. – T. 102. – №. 5. – C. 054516
99. Grancini G. et al. Hot exciton dissociation in polymer solar cells //Nature materials. – 2013. – T. 12. – №. 1. – C. 29-33
100. Virgili T. et al. Ultrafast intrachain photoexcitation of polymeric semiconductors //Physical review letters. – 2005. – T. 94. – №. 11. – C. 117402
101. Grancini G. et al. Hot exciton dissociation in polymer solar cells //Nature materials. – 2013. – T. 12. – №. 1. – C. 29-33
102. Grancini G. Reply to “Measuring internal quantum efficiency to demonstrate hot exciton dissociation” / G. Grancini, M. Binda, L. Criante, S. Perissinotto, M. Maiuri, D. Fazzi, A. Petrozza, H.-J. Egelhaaf, D. Brida, G. Cerullo, G. Lanzani // Nat. Mater. – 2013. – T. 12 – № 7 – 594–595c.
103. Armin A. Measuring internal quantum efficiency to demonstrate hot exciton dissociation / A. Armin, Y. Zhang, P. L. Burn, P. Meredith, A. Pivrikas // Nat. Mater. – 2013. – T. 12 – № 7 – 593–593c
104. van der Hofstad T. G. J. et al. Influence of Photon Excess Energy on Charge Carrier Dynamics in a Polymer-Fullerene Solar Cell //Advanced Energy Materials. – 2012. – T. 2. – №. 9. – C. 1095-1099
105. Lee J. Charge Transfer State Versus Hot Exciton Dissociation in Polymer–Fullerene Blended Solar Cells / J. Lee, K. Vandewal, S. R. Yost, M. E. Bahlke, L. Goris, M. A. Baldo, J. V. Manca, T. Van Voorhis // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – T. 132 – № 34 – 11878–11880c

106. Niklas J. et al. Highly-efficient charge separation and polaron delocalization in polymer–fullerene bulk-heterojunctions: a comparative multi-frequency EPR and DFT study //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Т. 15. – №. 24. – С. 9562-9574.
107. Bernardo B. et al. Delocalization and dielectric screening of charge transfer states in organic photovoltaic cells //Nature communications. – 2014. – Т. 5. – №. 1. – С. 1-7
108. Few S., Frost J. M., Nelson J. Models of charge pair generation in organic solar cells //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Т. 17. – №. 4. – С. 2311-2325
109. Liu T., Cheung D. L., Troisi A. Structural variability and dynamics of the P3HT/PCBM interface and its effects on the electronic structure and the charge-transfer rates in solar cells //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Т. 13. – №. 48. – С. 21461-21470
110. Clarke T. M., Durrant J. R. Charge photogeneration in organic solar cells //Chemical reviews. – 2010. – Т. 110. – №. 11. – С. 6736-6767
111. Arkhipov V. I., Heremans P., Bäessler H. Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor? //Applied Physics Letters. – 2003. – Т. 82. – №. 25. – С. 4605-4607
112. Дзюба С. А. «Основы магнитного резонанса». Учебное пособие. НГУ, 2010 г.]
113. Lukina E. A., Uvarov M. N., Kulik L. V. Charge recombination in P3HT/PC70BM composite studied by light-induced EPR //The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Т. 118. – №. 32. – С. 18307-18314.
114. Салихов К. М. Электронное спиновое эхо и его применение. – Наука, Сибирское отделение, 1976 г.
115. Franco L. et al. Time-resolved EPR of photoinduced excited states in a semiconducting polymer/PCBM blend //The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Т. 117. – №. 4. – С. 1554-1560
116. Kraffert F., Behrends J. Spin-correlated doublet pairs as intermediate states in charge separation processes //Molecular Physics. – 2017. – Т. 115. – №. 19. – С. 2373-2386
117. Bittl R., Zech S. G. Pulsed EPR spectroscopy on short-lived intermediates in photosystem I //Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics. – 2001. – Т. 1507. – №. 1-3. – С. 194-211

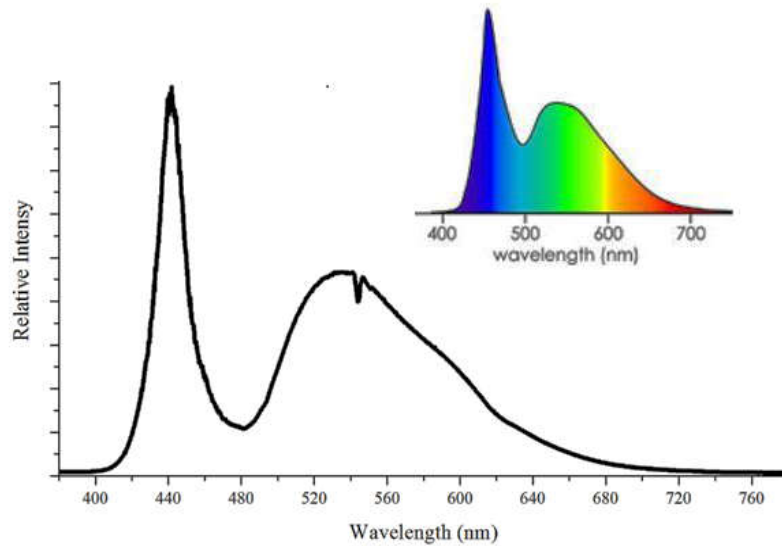
118. Timmel C. R. et al. Spin-correlated radical pairs: microwave pulse effects on lifetimes, electron spin echo envelope modulations, and optimum conditions for detection by electron spin echo spectroscopy // *Chemical physics*. – 1998. – T. 226. – №. 3. – C. 271-283
119. Hoff A. J. et al. The nuts and bolts of distance determination and zero-and double-quantum coherence in photoinduced radical pairs // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 1998. – T. 54. – №. 14. – C. 2283-2293
120. Roichman Y., Tessler N. Generalized Einstein relation for disordered semiconductors—implications for device performance // *Applied Physics Letters*. – 2002. – T. 80. – №. 11. – C. 1948-1950.
121. Tachiya M., Seki K. Theory of bulk electron-hole recombination in a medium with energetic disorder // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. – 2010. – T. 82. – №. 8. – C. 085201.
122. Montanari I. et al. Transient optical studies of charge recombination dynamics in a polymer/fullerene composite at room temperature // *Applied Physics Letters*. – 2002. – T. 81. – №. 16. – C. 3001-3003.
123. Shuttle C. G. et al. Bimolecular recombination losses in polythiophene: Fullerene solar cells // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. – 2008. – T. 78. – №. 11. – C. 113201.
124. Beletskaya E. A. E. A. Lukina, M. N. Uvarov, A. A. Popov, and L. V. Kulik Geminate recombination in organic photovoltaic blend PCDTBT/PC71BM studied by out-of-phase electron spin echo spectroscopy // *The Journal of Chemical Physics*. – 2020. – T. 152. – №. 4. – C. 044706.
125. Wang H. et al. Exciton diffusion and charge transfer dynamics in nano phase-separated P3HT/PCBM blend films // *Nanoscale*. – 2011. – T. 3. – №. 5. – C. 2280-2285.
126. Juska, G.; Arlauskas, K.; Viliunas, M.; Kocka, J. Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon. *Phys Rev Lett*. 2000, 84, 4946–4949. DOI: 10.1103/physrevlett.84.4946.
127. Khan M. D., Nikitenko V. R. On the charge mobility in disordered organics from photo-CELIV measurements // *Chemical Physics*. – 2020. – T. 539. – C. 110954.
128. Clarke T. M. et al. Charge carrier mobility, bimolecular recombination and trapping in polycarbazole copolymer: fullerene (PCDTBT: PCBM) bulk heterojunction solar cells // *Organic Electronics*. – 2012. – T. 13. – №. 11. – C. 2639-2646.

129. Clarke T. M. et al. Charge carrier mobility, bimolecular recombination and trapping in polycarbazole copolymer: fullerene (PCDTBT: PCBM) bulk heterojunction solar cells //Organic Electronics. – 2012. – T. 13. – №. 11. – C. 2639-2646.
130. Armin A. et al. Balanced carrier mobilities: not a necessary condition for high-efficiency thin organic solar cells as determined by MIS-CELIV //Advanced Energy Materials. – 2014. – T. 4. – №. 4. – C. 1300954.
131. Salim T. et al. Semiconducting carbon nanotubes for improved efficiency and thermal stability of polymer–fullerene solar cells //Advanced Functional Materials. – 2016. – T. 26. – №. 1. – C. 51-65.
132. Liu L., Stanchina W. E., Li G. Effects of semiconducting and metallic single-walled carbon nanotubes on performance of bulk heterojunction organic solar cells //Applied Physics Letters. – 2009. – T. 94. – №. 23.
133. Li E. Y. Band gap engineering of carbon nanotubes via regular addition patterns of covalent functional groups //Carbon. – 2016. – T. 100. – C. 187-195.
134. O. A. Gurova, V. E. Arhipov, V. O. Koroteev, T. Y. Guselnikova, I. P. Asanov, O. V. Sedelnikova, A. V. Okotrub, Phys. Status Solidi B, 2019, 256, 1800742; DOI: 10.1002/pssb.201800742.
135. Miners S. A. et al. Controlled oxidative cutting of carbon nanotubes catalysed by silver nanoparticles //Journal of Materials Chemistry C. – 2014. – T. 2. – №. 39. – C. 8357-8363.
136. Niklas J. et al. Charge separation in P3HT: SWCNT blends studied by EPR: spin signature of the photoinduced charged state in SWCNT //The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2014. – T. 5. – №. 3. – C. 601-606.
137. Lukina E. A. et al. Spin dynamics of light-induced charge separation in composites of semiconducting polymers and PC 60 BM revealed using Q-band pulse EPR //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – T. 19. – №. 33. – C. 22141-22152.
138. Mihailetchi V. D., Koster L. J. A., Blom P. W. M. Effect of metal electrodes on the performance of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells //Applied Physics Letters. – 2004. – T. 85. – №. 6. – C. 970-972.
139. Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Saito R. Physical properties of carbon nanotubes. – World scientific, 1998.

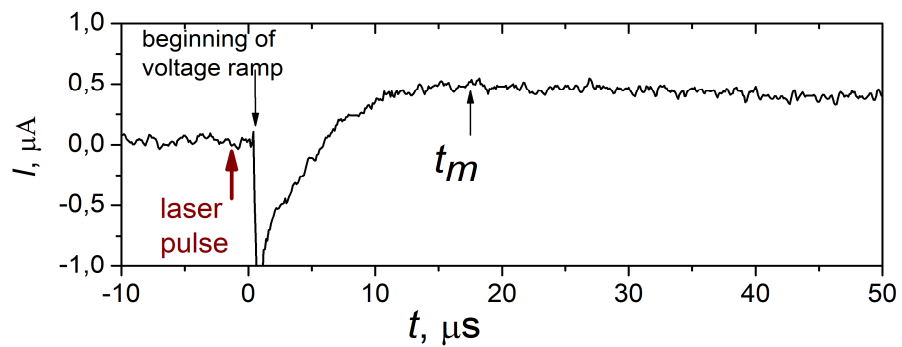
140. Fuhrer M. S. Single-walled carbon nanotubes for nanoelectronics //Advanced Semiconductor and Organic Nano-Techniques. – Academic Press, 2003. – С. 293-343.
141. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Electronic structure of double-layer graphene tubules //Journal of Applied Physics. – 1993. – Т. 73. – №. 2. – С. 494-500.
142. Saito R., Kataura H. Optical properties and Raman spectroscopy of carbon nanotubes //Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications. – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2001. – С. 213-247.
143. Charlier J. C., Blase X., Roche S. Electronic and transport properties of nanotubes //Reviews of modern physics. – 2007. – Т. 79. – №. 2. – С. 677-732.
144. Харламова М. В. Электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок и их производных //Успехи физических наук. – 2013. – Т. 183. – №. 11. – С. 1145-1174.
145. Tasis D. et al. Chemistry of carbon nanotubes //Chemical reviews. – 2006. – Т. 106. – №. 3. – С. 1105-1136.
146. Monthieux M., Flahaut E., Cleuziou J. P. Hybrid carbon nanotubes: Strategy, progress, and perspectives //Journal of materials research. – 2006. – Т. 21. – №. 11. – С. 2774-2793.
147. Liu X. et al. Detailed analysis of the mean diameter and diameter distribution of single-wall carbon nanotubes from their optical response //Physical review B. – 2002. – Т. 66. – №. 4. – С. 045411.
148. Kataura H. et al. Optical properties of single-wall carbon nanotubes //Synthetic metals. – 1999. – Т. 103. – №. 1-3. – С. 2555-2558.
149. Eliseev A. A. et al. Structure and electronic properties of AgX (X= Cl, Br, I)-intercalated single-walled carbon nanotubes //Carbon. – 2010. – Т. 48. – №. 10. – С. 2708-2721.
150. Bandow S. et al. Diameter-selective resonant Raman scattering in double-wall carbon nanotubes //Physical Review B. – 2002. – Т. 66. – №. 7. – С. 075416.
151. Piscanec S. et al. Optical phonons of graphene and nanotubes //The European Physical Journal Special Topics. – 2007. – Т. 148. – №. 1. – С. 159-170.
152. Tremel K., Ludwigs S. Morphology of P3HT in thin films in relation to optical and electrical properties //P3HT revisited—from molecular scale to solar cell devices. – 2014. – С. 39-82.

153. Saito R., Fantini C., Jiang J. Excitonic states and resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes //Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications. – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2008. – C. 251-286.

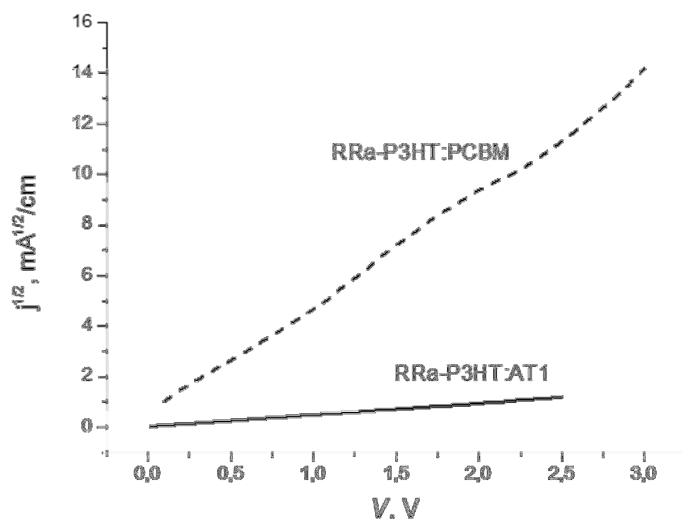
ПРИЛОЖЕНИЯ



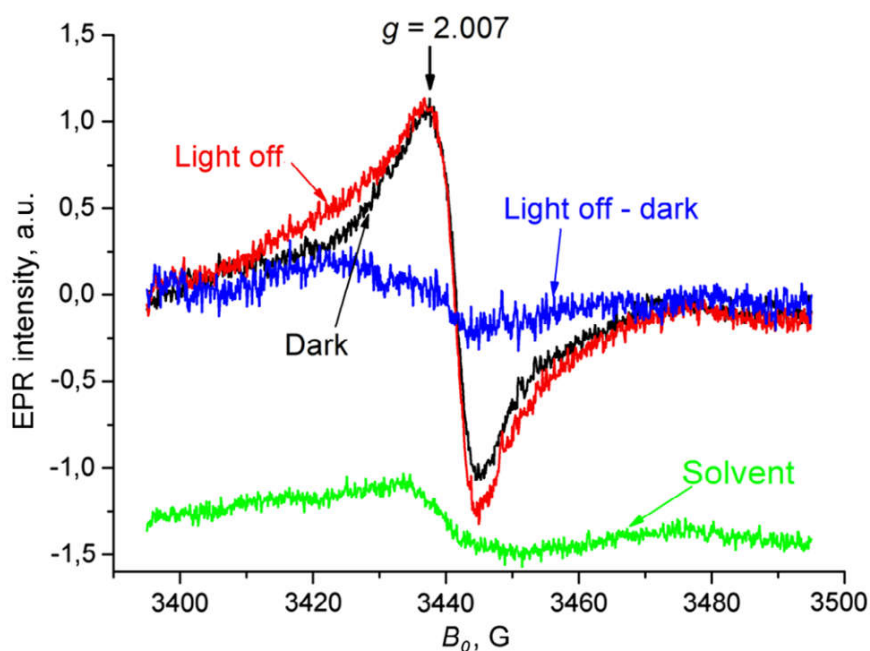
П1. Спектр источника света, который был использован при регистрации вольтамперных характеристик фотовольтаических ячеек.



П2. Разница между световым и темновым сигналом CELIV для устройства ИТО/PEDOT:PSS/RRa-P3HT:AT1/PFN/Al.

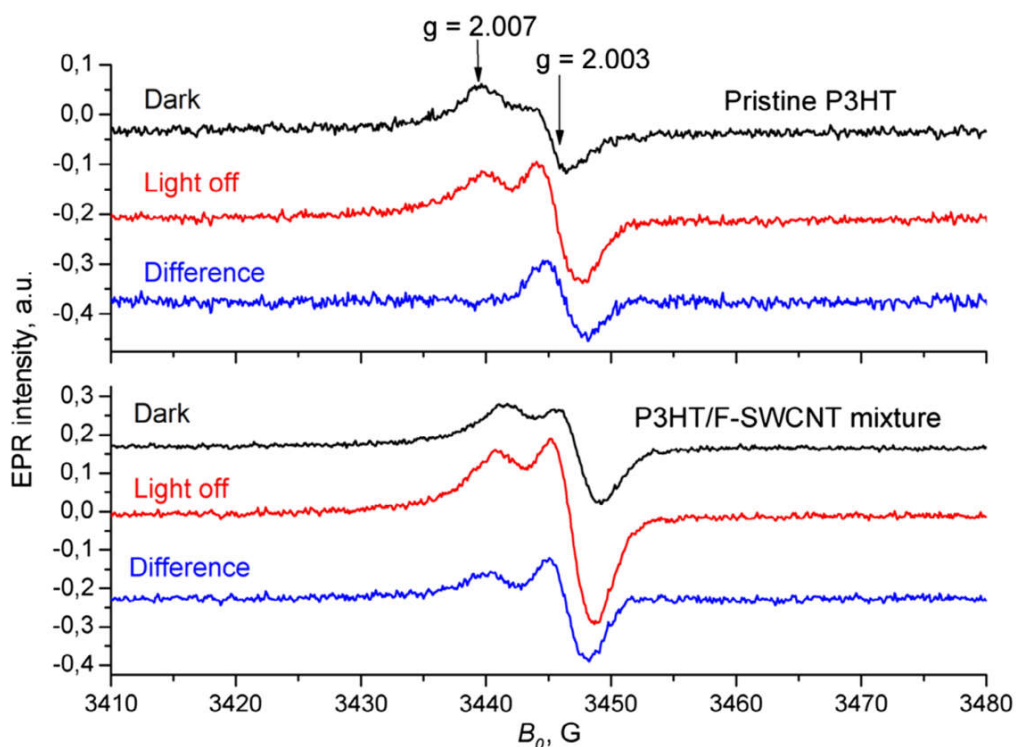


П3. Кривые SCLC для устройств ИТО/Al/RRa-P3HT:AT 1/Al (сплошная линия) и ИТО/Al/RRa-P3HT: PC₆₀BM/Al (пунктирная линия).

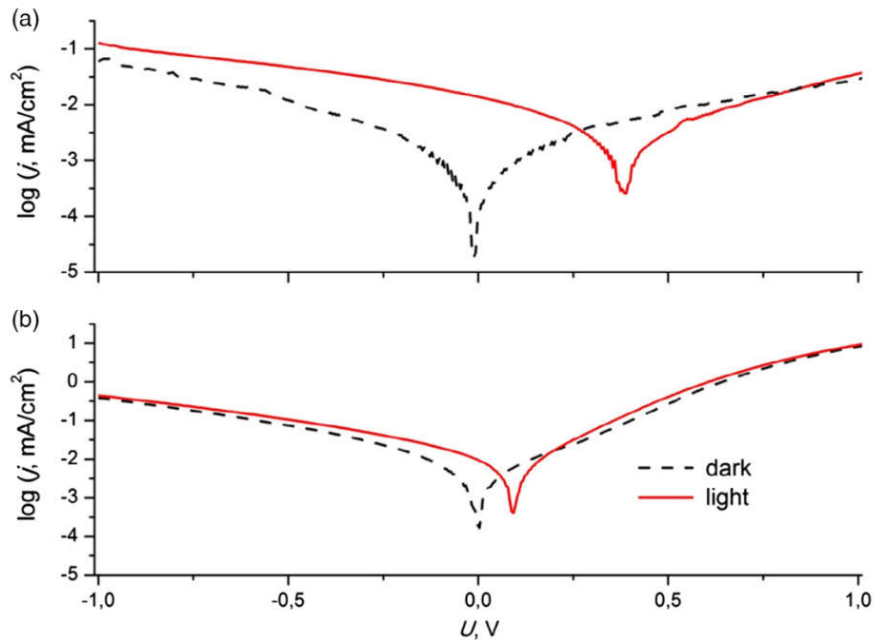


П4. Темновой сигнал ЭПР (черная линия), сигнал после выключения света (красная линия) и их разность (синяя линия) суспензии F-SWCNT-1 в смеси о-дихлорбензол/1-бромнафталин (1:1). Зеленой линией показан ЭПР спектр смеси чистого о-дихлорбензола/1-бромнафталина. Мощность микроволнового излучения 2 мВт; температура 80 К. Можно отметить некоторое увеличение сигнала взвеси F-SWCNT-1 при освещении. Индуцированный светом ЭПР-спектр представляет собой широкую линию с центром в точке $g = 2,006$ и шириной 25 Гс. Предположительно, стабильный ЭПР-сигнал возникает из-за дефектов в F-SWCNT-1.

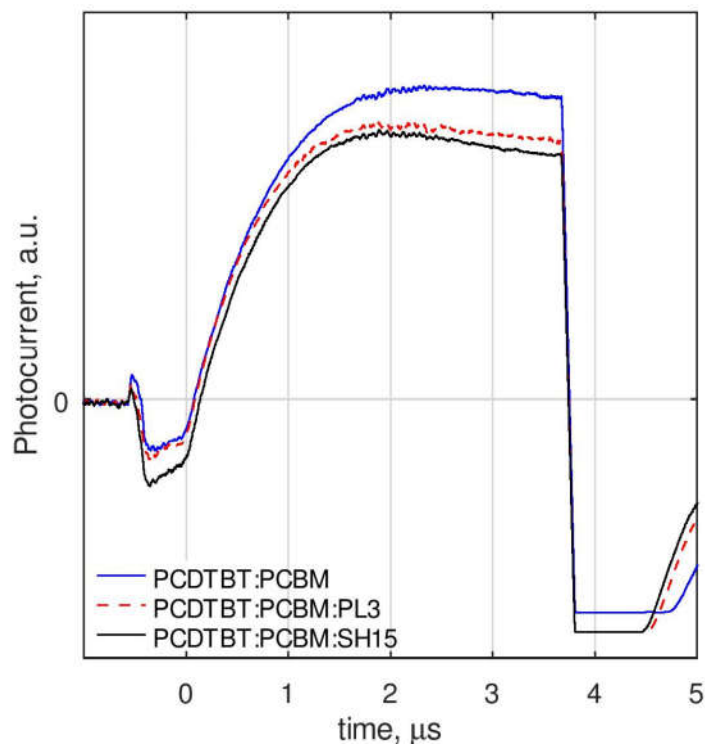
Индуцированный светом ЭПР-сигнал может быть вызван переносом заряда между F-SWCNT-1 различной степени фторирования или хиральности (степень фторирования и хиральность влияют на энергии граничных МО). Такой процесс может привести к образованию как положительных, так и отрицательных зарядов на F-SWCNT-1. Однако также возможен индуцированный светом перенос заряда с растворителей на F-SWCNT-1.



П5. Темновые сигналы ЭПР (черные линии), сигналы после выключения света (красные линии) и их разность (синие линии) пленки чистого P3HT (сверху) и пленки композита P3HT/F-SWCNT-1 (снизу). Мощность СВЧ-излучения 0,02 мВт, температура 80 К. В темновом спектре P3HT видна слабая линия с центром в районе $g = 2,003$ и выступом на $g = 2,007$. Линия с $g = 2,003$ увеличивается при облучении светом, в то время как линия с $g = 2,007$ — нет. Увеличение этой линии вероятно связано с переносом заряда от полимера к растворителю. Плечо при $g = 2,007$, вероятно, отражает устойчивые дефекты P3HT. В светоиндуцированном спектре композита P3HT/F-SWCNT-1 происходит очень небольшое увеличение линии с $g = 2,003$ по сравнению со спектром для чистого P3HT, что может быть связано с тем, что светоиндуцированное разделение зарядов в P3HT/F-SWCNT-1 происходит, но неэффективно. Также изменение линии под действием света может быть связано с переносом энергии между нанотрубками с разным диаметром и разной степенью фторирования.

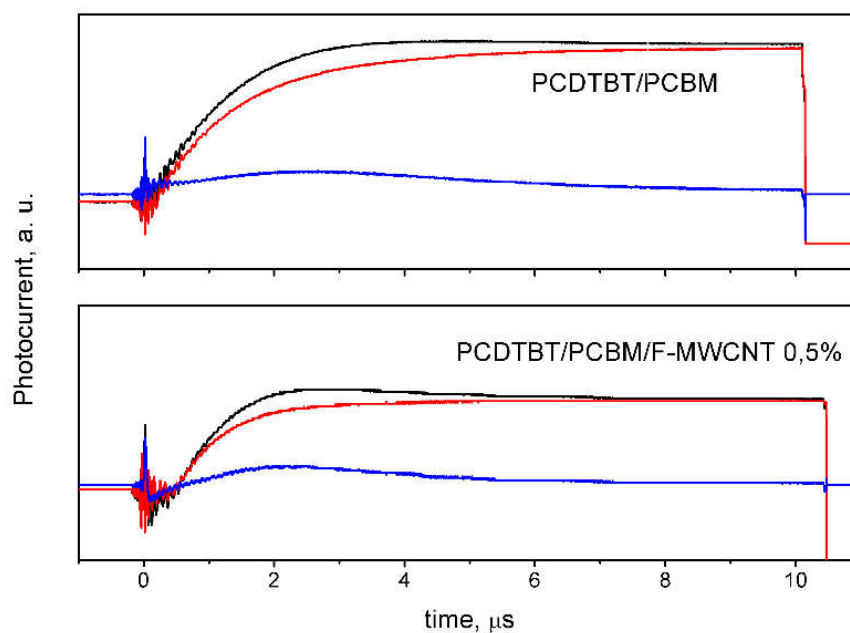


П6. Логарифмическая шкала. Темновая (черные линии) и световая (красные линии) вольтамперные кривые для устройств на основе а) P3HT/F-SWCNT-1 и б) P3HT/F-SWCNT-1 с добавкой циклогексанона.



П7. Разница между световым и темновым сигналом CELIV для устройства с инвертированной архитектурой ITO/ZnO/Активный слой/ MoO_3 /Ag с активным слоем из чистого композита

PCDTBT/PC₆₀BM (синяя линия) и с добавками фторированных SWCNT в количестве 0,5 % от массы полимера (красная и черная линии для добавок PL3 и SH15 соответственно).



П8. Кривые фото-CELIV, полученные для устройств с активными слоями из чистого композита PCDTBT/PC₆₀BM и с добавкой F-MWCNT. Красные линии – темновой сигнал, черные линии – световой сигнал, синие линии – их разность.

Таблица П8. Параметры, полученные методом фото-CELIV для устройств с архитектурой ИТО/PEDOT:PSS/Активный слой/LiF/Al

	t_{max} , мкс	μ , см ² /В/с
PCDTBT/PC ₆₀ BM	2,5	$7,11 \cdot 10^{-5}$
PCDTBT/PC ₆₀ BM/F-MWCNT 0,25%	3	$4,94 \cdot 10^{-5}$
PCDTBT/PC ₆₀ BM/F-MWCNT 0,5%	2,3	$8,40 \cdot 10^{-5}$
PCDTBT/PC ₆₀ BM/F-MWCNT 1%	3,3	$4,08 \cdot 10^{-5}$
PCDTBT/PC ₆₀ BM/F-MWCNT 2%	2,9	$5,38 \cdot 10^{-5}$