

*На правах рукописи*

КОБЕЛЕВА Елена Сергеевна

СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ДОНОРНО-  
АКЦЕПТОРНЫХ КОМПОЗИТАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОЭЛЕ-  
МЕНТОВ: ВЛИЯНИЕ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИ-  
ЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

1.3.17 - «Химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)

**Научный руководитель** **Кулик Леонид Викторович**  
доктор физико-математических наук, в.н.с. группы органической фотовольтаики в составе лаборатории ХФСР ИХКГ СО РАН, профессор РАН

**Официальные оппоненты** **Володин Александр Михайлович**  
д.х.н., с.н.с., в.н.с. отдела материаловедения и функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»;

**Марьясов Александр Георгиевич**  
к.х.н., с.н.с. лаборатории магнитной радиоспектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук»

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится “02” июля 2025 года в 15-00 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.150.01 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, учёному секретарю диссертационного совета 24.1.150.01; e-mail: [ref\\_dissovet@kinetics.nsc.ru](mailto:ref_dissovet@kinetics.nsc.ru).

Автореферат разослан “        ” \_\_\_\_\_ 2025 года

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



И. П. Поздняков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **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 фотоэлементы на основе перовскитов. 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, использующиеся 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. Дegradация активной среды может быть вызвана многими факторами, но ключевое определяющее значение имеют фотодegradация полупроводящего полимера и морфологическая дegradация 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 ячейках, 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 фторированные 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 исследования**

Основное направление исследований в области органической фотовольтаики сейчас — поиск систем, обеспечивающих наибольшую эффективность преобразования энергии. КПД (PCE) 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, избегая 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 20%). 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. Но попытки такой замены с использованием смеси полупроводниковых и металлических CNT в соотношении 2:1 были малоуспешны [1]. Основная причина этого состоит в том, что существенное количество металлических CNT в активной среде вызывало короткое замыкание между электродами, что приводило к резкому падению фототока. Наиболее простым способом превратить металлические CNT в полупроводниковые является использование ковалентной модификации, в частности, фторирования. 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 РСВМ.

### **Цели 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 антрациофена и его композита с донорным полимером PCDTBT для его применения в качестве акцептора электронов в активном слое органических фотоэлементах;

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 (состоянии с переносом заряда), 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 донорного полимера РЗНТ и предварительно выделенных чисто полупроводниковых нанотрубок (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 20%. Однако, возможности использования новых, все более сложных веществ в качестве донорных и акцепторных компонентов практически исчерпаны, о чем свидетельствует замедление 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.

### **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 AT1, так и короткого начального расстояния между зарядами, вероятно является меньший размер области локализации электронов в AT1 по сравнению с PCBM.
- 3) В композите P3HT/s-SWCNT механизм фотогенерации заряда аналогичен механизму для полимер/фуллереновых композитов (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

#### **Достоверность работы**

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.

### **Апробация работы**

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 выделение 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.

### **Структура и объём 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.

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

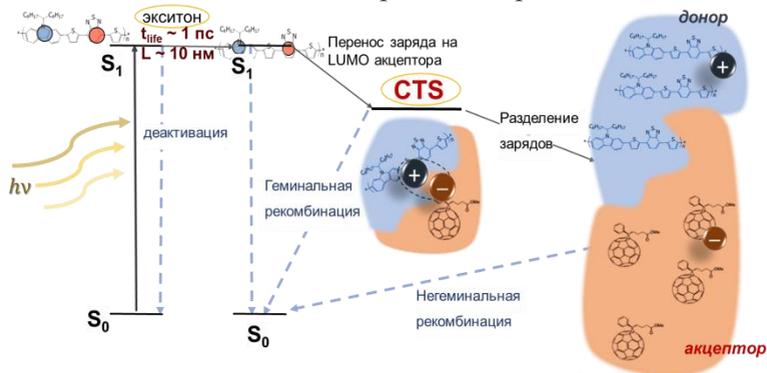
Диссертационная работа соответствует п. 1 «молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов» и п. 2 «структура и свойства вандерваальсовых молекул, комплексов, ридберговских молекул, кластеров, ассоциатов, пленок, адсорбционных слоев, интеркалятов, межфазных границ, мицелл, дефектов» паспорта специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

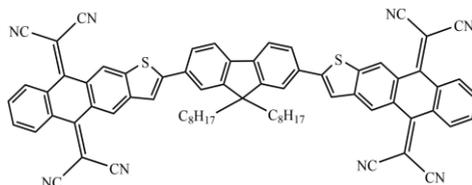
**Во введении** описываются актуальность и разработанность темы, формулируются цели и задачи исследования, описываются научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, методы исследования, формулируются положения, выносимые на защиту, степень достоверности результатов исследования, личный вклад автора, сведения об апробации результатов.

**Первая глава** посвящена литературному обзору и содержит 6 разделов. В *разделе 1.1.* приводятся сведения о фотоэлементах, их видах, описываются строения, недостатки и достоинства фотоэлементов на основе кристаллического и аморфного кремния и перовскитов. В *разделе 1.2.* детально рассматриваются органические фотоэлементы (строение, принцип работы, полупроводниковые материалы, использующиеся в качестве компонентов активного слоя, морфология донорно-акцепторного композита и его деградация). В *разделе 1.2.3.* обозреваются основные проблемы, связанные с нестабильностью и слабой контролируемостью донорно-акцепторного композита на основе системы полимер/фуллерен, пути преодоления которых предлагаются в данной работе. В *разделе 1.3.* описывается кинетика светоиндуцированного разделения зарядов в донорно-акцепторных композитах (Рисунок 1.) и рассматриваются некоторые предложенные механизмы диссоциации состояния с переносом заряда. В *разделе 1.4.* приводится подробное рассмотрение модели негеминальной рекомбинации (множественных ловушек). *Раздел 1.5.* посвящён методам ЭПР-спектроскопии: в *Разделе 1.5.1.* приводятся общие сведения и метод стационарной ЭПР-спектроскопии, в *Разделе 1.5.2.* изложена суть метода электронного спинового эха (ЭСЭ) и в *Разделе 1.5.3.* рассматривается метод ЭСЭ вне фазы, позволяющий

исследовать спин-коррелированные радикальные пары, составляющие состояние с переносом заряда в донорно-акцепторных композициях. В Разделе 1.6. рассматривается строение одностенных углеродных нанотрубок, способы модификации их поверхности и методы исследования изменения их электронного строения.



**Рисунок 1.** Кинетическая схема процессов, происходящих в донорно-акцепторном композите под действием света.

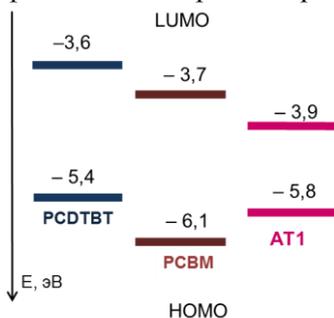


**Рисунок 2.** Структурная формула нового нефуллеренового акцептора на основе антрадиофена, синтезированного впервые в ИХКГ СО РАН Барановым Д.С.

**Вторая глава** посвящена описанию экспериментальных методов, а также процедуры приготовления образцов. В *разделе 2.1.* описывается процедура изготовления органических фотоэлементов. В *разделе 2.2.* описывается процедура изготовления образцов и приборы, на которых спектры оптического поглощения были зарегистрированы. В *Разделе 2.3.* содержится информация о приборе, с помощью которого были получены сведения о морфологии тонких пленок исследуемых композитов. В *Разделе 2.4.* представлено описание прибора и эксперимента ЦВА и теоретическая модель, позволяющая оценить энергии граничных молекулярных орбиталей исследуемых веществ по данным ЦВА. В *Разделе 2.5.* приводятся описание приготовления образцов, описание экспериментальной установки и условий экспериментов стационарной ЭПР-спектроскопии. В *Разделе*

2.6. был описан метод экстракции зарядов линейно возрастающим напряжением (фото-CELIV), который позволял оценить общую подвижность носителей зарядов. В *Разделе 2.7.* приведены описание прибора и условий проведения экспериментов по регистрации сигнала ЭСЭ вне фазы. В *Разделе 2.8.* описана методика получения изображений сканирующей электронной микроскопии образцов исходных и обработанных углеродных нанотрубок. В *Разделе 2.9.* приведено описание прибора и методика изготовления образцов, позволяющие получить спектры комбинационного рассеяния многостенных углеродных нанотрубок.

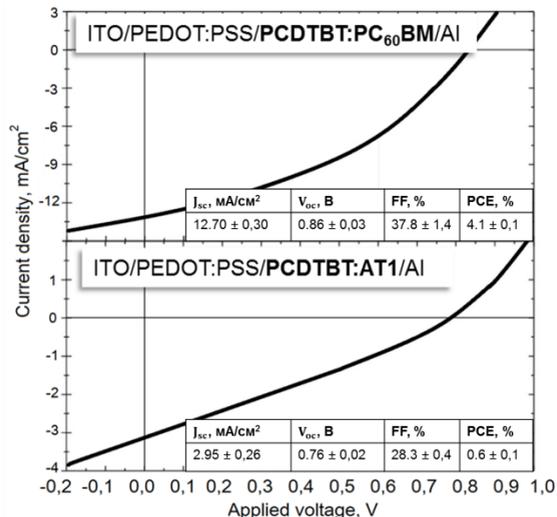
**Третья глава** посвящена исследованию возможности использования нового нефуллеренового акцептора на основе антрадиофена АТ1 (синтез осуществил Баранов Д.С., ИХКГ СО РАН) в качестве замены производного фуллерена РСВМ и выяснению причин различия параметров фотоэлектрического преобразования ячеек на основе композитов РСДТВТ/АТ1 и РСДТВТ/РСВМ. Для этого с помощью циклической вольтамперометрии было установлено, что значения энергии граничных МО акцептора АТ1 подходят для светоиндуцированного переноса электрона с донорного полимера РСДТВТ (Рисунок 3). С помощью спектров оптического поглощения было определено, что композит РСДТВТ/АТ1 обладает широким спектром поглощения в видимой области. Кроме того, методами стационарной ЭПР-спектроскопии было установлено, что в этом композите происходит эффективная генерация зарядов.



**Рисунок 3.** Энергии граничных молекулярных орбиталей, оцененные по данным ЦВА, для АТ1 и их сравнение с энергиями граничных МО донорного полимера РСДТВТ и стандартного акцептора РСВМ

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

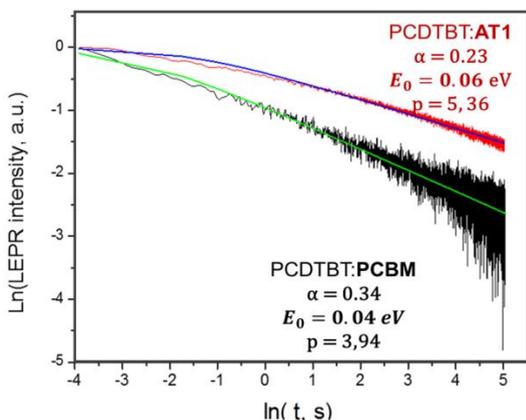
оказались заметно хуже, чем параметры ячеек на основе стандартного композита PCDTBT/PCBM (Рисунок 4).



**Рисунок 4.** Вольтамперные кривые и вольтамперные параметры устройств на основе PCDTBT/PCBM (сверху) и PCDTBT/AT1 (снизу)

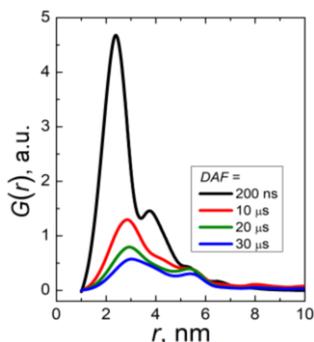
Для установления причин низкой эффективности ячеек на основе композита PCDTBT/AT1 был использован метод стационарного светоиндуцированного ЭПР (LEPR) и метод ЭСЭ вне фазы.

Кинетика спада LEPR (Рисунок 5) может быть количественно проанализирована в рамках модели множественных ловушек, которая была изложена в Разделе 1.4. Аппроксимация экспериментальных кривых в рамках модели множественных ловушек позволит найти параметр, показывающий степень характерного энергетического беспорядка, которую испытывают носители заряда ( $E_0$ ) Значение  $E_0 = 0,06$  эВ, найденное для композита PCDTBT/AT1, значительно выше, чем  $E_0 = 0,041$  эВ для композита PCDTBT/PCBM. 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 в AT1 по сравнению с PCBM.



**Рисунок 5.** Кинетики спада LEPR при 160К в логарифмических координатах: черная линия – экспериментальная кривая, зеленая линия – моделирование в соответствии с моделью множественных ловушек для композита PCDTBT/PCBM, красная линия – экспериментальная кривая, синяя линия – моделирование в соответствии с моделью множественных ловушек для композита PCDTBT/AT1

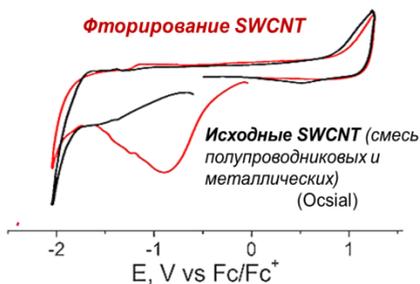
Численным моделированием эволюции сигналов ЭСЭ вне фазы была получена функция распределения по расстояниям (Рисунок 6). По ее пику было определено начальное расстояние между зарядами в композите PCDTBT/AT1. Оно составляет 2,3 нм, тогда как в композите PCDTBT/PCBM заряды разносятся на 4,5 нм. Малое начальное расстояние между зарядами в композите PCDTBT/AT1 приводит к более быстрой геминальной рекомбинации по сравнению с композитом PCDTBT/PCBM.



**Рисунок 6.** 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

Эффективная подвижность носителей заряда была оценена методом экстракции заряда линейно возрастающим напряжением (фото-CELIV). Для оценки подвижности электронов в AT1 и PCBM были изготовлены фотовольтаические ячейки с активными слоями RRa-P3HT/AT1 и RRa-P3HT/PCBM. В качестве донора был выбран RRa-P3HT, потому что его дырочная подвижность довольно низкая



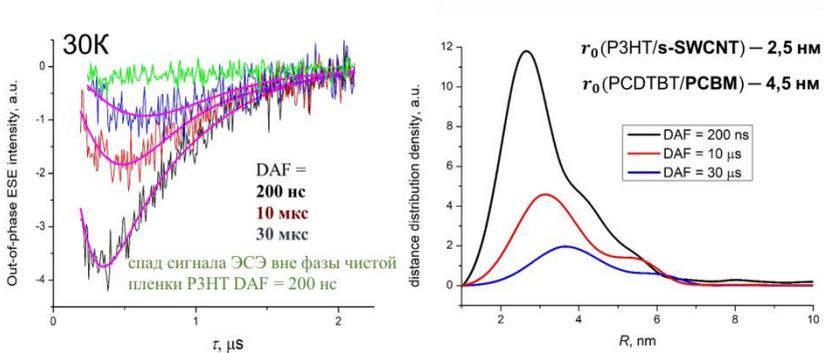


**Рисунок 8.** Циклические вольтамперограммы суспензий в дихлорметане исходных SWCNT (черная линия) и очищенных, обработанных и фторированных F-SWCNT (красная линия).

Уровень энергии LUMO F-SWCNT, оцененное методом циклической вольтамперометрии ( $-4,3$  эВ), является подходящим для светоиндуцированного переноса электрона с донора РЗНТ и большинства других донорных полимеров на F-SWCNT.

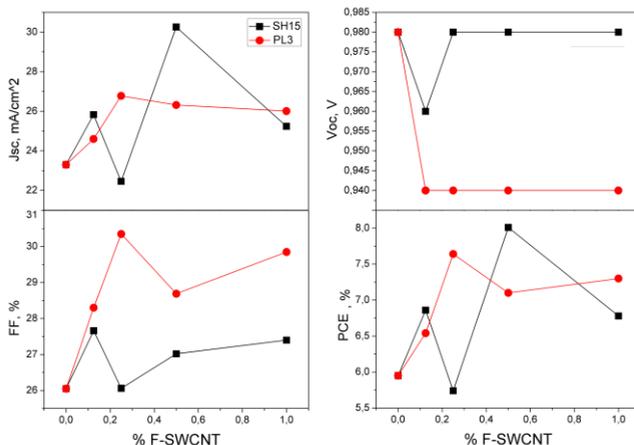
Однако ячейки с F-SWCNT в качестве акцептора электронов оказались малоэффективными.

Наиболее значимым результатом является то, что генерация свободных зарядов под действием света в композите РЗНТ/s-SWCNT (чистые полупроводниковые нанотрубки) происходит через образование состояния с переносом заряда, как и в полимер/фуллереновых композитах, поскольку удалось зарегистрировать сигнал ЭСЭ вне фазы (Рисунок 9). 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.



**Рисунок 9.** (Слева) экспериментальные и смоделированные спады сигнала ЭСЭ вне фазы для композита P3HT/s-SWCNT. (Справа) функции распределения по расстояниям между зарядами для композита P3HT/s-SWCNT, полученные численным моделированием спадов сигнала ЭСЭ вне фазы.

**Пятая глава** посвящена описанию результатов использования в качестве нелетучей добавки к полимер/фуллереновым композитам обработанных фторированных одностенных углеродных нанотрубок, полученных из исходных нанотрубок разного происхождения (SH15 — фторированные дважды, из каталитических выращенных исходных SWCNT; PL3 — фторированные, из исходных SWCNT, полученных путем лазерного испарения графита). В *Разделе 5.2.* подробно изложена примененная методика получения SH15 и PL3 путем последовательных стадий химического и физического воздействия. В *Разделе 5.3.1.* описываются результаты характеристики SH15 и PL3: элементный анализ показал, что в образцах высокое содержание фтора (около 25%); по данным СЭМ, длина обработанных материалов составляет от 0,5 до 1 мкм; энергия LUMO, оцененная по полупотенциалу начала восстановления, составила приблизительно  $-4,3$  эВ для SH15 и  $-4,0$  эВ для PL3. В *Разделе 5.3.2.* приведены результаты исследования различий фотоэлектрического преобразования ячеек на основе чистых полимер/фуллереновых композитов и с добавками SH15 и PL3. Как правило, удавалось достичь заметного улучшения характеристик с добавлением SH15 и PL3 по сравнению с характеристиками, которые демонстрировали устройства на чистых композитах (Рисунок 10). Причем, эффект не зависел от донорного полимера, архитектуры ячеек и от природы происхождения исходных трубок.



**Рисунок 10.** Сравнение вольтамперных параметров ячеек с архитектурой ITO/PEDOT:PSS/Активный слой/LiF/Al на основе чистого композита PCDTBT/PCBM и с добавками SH15 и PL3 в разных процентах от массы полимера.

Согласно данным фото-CELIV (данные приведены в *Приложении 7* текста диссертации) значения эффективных подвижностей, а так же значения  $t_{\max}$  очень похожи и соответствуют  $3.4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В}/\text{с}$  для устройств на основе чистого композита PCDTBT/PCBM и  $3.3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В}/\text{с}$  для устройств на основе композита с добавками SH15 и PL3. Таким образом, влияние добавок F-SWCNT на характерное значение подвижности заряда незначительно.

Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что добавление как SH15, так и PL3 к полимер/фуллереновым композициям позволяет улучшить вольтамперные характеристики ячеек по сравнению с характеристиками, которые были достигнуты на устройствах на основе чистых композитов. 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.), синтезированные в индукционно-связанной плазме, — также приводит к аналогичному

улучшению параметров фотоэлектрических устройств. Таким образом, положительное влияние добавки небольшого количества фторированных SWCNT на эффективность является общим явлением.

Наиболее значимым результатом является то, что установлен механизм влияния добавки F-SWCNT к полимер/фуллереновым композитам на эффективность ячеек. Он заключается в улучшении связности 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.

**Шестая глава** посвящена исследованию влияния фторированных многостенных углеродных нанотрубок (F-MWCNT) к полимер/фуллереновым композитам на параметры фотоэлектрического преобразования ячеек на их основе. В *Разделе 6.3.* приводится методика получения массивов MWCNT, которые обозначены MW0, и F-MWCNT. В *Разделе 6.3.1.* результаты характеризации MW0 и F-MWCNT. Элементный анализ показал, что во фторированном материале около 30 ат% фтора. Из данных, полученных методом СЭМ, можно сделать вывод о характерном диапазоне диаметров массивов от 20 до 80 нм для MW0. Их длина около 100 мкм определяется высотой массивов. Применение методики обработки и фторирования привело к получению нанотрубок длиной до 1 мкм. Согласно данным ЦВА, F-MWCNT имеют широкий необратимый пик восстановления с начальным потенциалом  $-0,5$  В. Энергия LUMO, оцененная по потенциалу начала восстановления, составила приблизительно  $-4,32$  эВ. Это значение близко к значению уровня энергии LUMO для SH15.

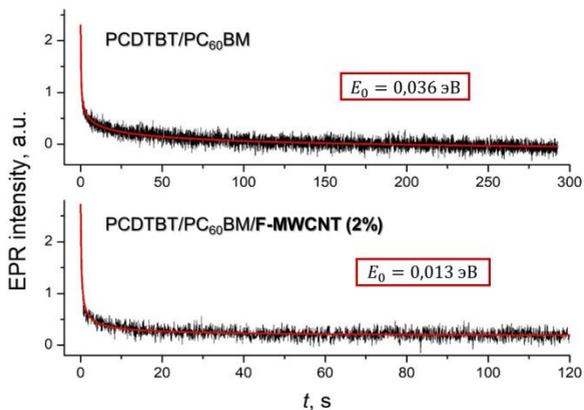
В *Разделе 6.3.2.* диссертации описывается результаты экспериментов, выявляющих характер и механизм влияния добавки F-MWCNT к полимер/фуллереновым композитам на параметры фотоэлектрического преобразования ячеек на основе этих композитов. Добавление F-MWCNT с массовой долей в диапазоне от 0,25 % до 2% к активному слою PCDTBT/PC60BM приводит к улучшению характеристик устройств: FF, Jsc и PCE (Таблица 1).

Таблица 1. Вольтамперные характеристики устройств с архитектурой ИТО/PEDOT:PSS/PCDTBT/PCBM/LiF/Al (сверху приведены характеристики для лучших устройств, снизу — среднее значение и стандартное отклонение)

% масс. F-MWCNT	<b>V<sub>oc</sub>, В</b>	<b>J<sub>sc</sub>, мА/см<sup>2</sup></b>	<b>FF, %</b>	<b>PCE, %</b>
0%	0.983 0.977 ± 0.006	8.61 8.50 ± 0.20	38.1 37.5 ± 0.5	3.18 3.11 ± 0.09
0.25%	0.983 0.981 ± 0.002	8.93 8.90 ± 0.10	40.9 40.0 ± 1.0	3.59 3.50 ± 0.10
0.5%	0.980 0.979 ± 0.002	8.76 8.80 ± 0.10	41.7 41.2 ± 0.7	3.59 3.54 ± 0.07
1%	0.977 0.973 ± 0.004	9.00 8.90 ± 0.20	41.9 41.0 ± 0.9	3.67 3.50 ± 0.10
2%	0.966 0.965 ± 0.002	8.52 8.30 ± 0.20	42.0 41.6 ± 0.6	3.46 3.30 ± 0.10
MW0 1%	0.897 0.890 ± 0.010	7.44 7.40 ± 0.20	41.3 40.6 ± 0.5	2.75 2.69 ± 0.08

Добавление F-MWCNT не оказывает значительного влияния на подвижность зарядов в активном слое (оценено с использованием метода фото-CELIV, данные приведены в *Приложении 8* текста диссертации). Исходя из экспериментальных данных, увеличение эффективной подвижности при введении добавки F-MWCNT 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 F-SWCNT.

Метод LEPR был использован для определения различий в светоиндуцированных процессах в композитах PCDTBT/PCBM с добавкой F-MWCNT и без нее. Спады LEPR для композитов PCDTBT/PCBM и PCDTBT/PCBM/F-MWCNT (2%) проанализированы с помощью модели множественных ловушек (Рисунок 11).



**Рисунок 11.** Кинетики спада светоиндуцированного сигнала ЭПР для композитов (сверху) PCDTBT/PCBM и (снизу) PCDTBT/PCBM/F-MWCNT 2%. Черные линии – экспериментальные кривые, красные линии – моделирование в соответствии с моделью множественных ловушек.

Улучшение характеристик фотовольтаических ячеек связано с изменениями морфологии активного слоя при добавлении F-MWCNT. Уменьшение энергетического беспорядка в композите PCDTBT/PCBM/F-MWCNT 2% по сравнению с чистым композитом, установленное с помощью метода светоиндуцированного ЭПР, является косвенным свидетельством модификации морфологии полимер/фуллеренового композита с помощью введения добавки F-MWCNT.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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 (фото-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

АТ1, так и короткого начального расстояния между зарядами, является сильная локализация электронов в АТ1 по сравнению с РСВМ

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 образование состояния с переносом заряда, как и в полимер/фуллереновых композитах.

### **Публикации автора по теме диссертации**

- 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 (tetracyanoanthrathiophene) non-fullerene acceptor //Chemical Physics. – 2021. – Т. 546. – С. 111162.
- 4) Uvarov, M. N., Kobeleva, E. S., Degtyarenko, K. M., Zinovyev, 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.

### **Тезисы докладов автора по теме диссертации**

- 1) L.V. Kulik, E. S. Kobeleva, O. A. Gurova, V. A. Zinoviyev. Fluorinated single-walled carbon nanotubes as non-fullerene acceptor in organic photovoltaics // International Conference on Advanced Light Absorbing Materials for Next Generation Photovoltaics celebrated from Nov 17 2020 to Nov 18 2020
- 2) Кобелева Е.С. Влияние добавки фторированных углеродных нанотрубок (УНТ) на морфологию, стабильность и эффективность органических фотовольтаических ячеек, МНСК 2021
- 3) Кобелева Е.С. Причина низкой эффективности фотовольтаических ячеек на основе композита производного антрациофена с сопряженным полимером PCDTBT, МНСК 2021
- 4) E.S. Kobeleva , A.A. Popov , D.S. Baranov, M.N. Uvarov, D.A. Nevostuev, K.M. Degtyarenko, R.M. Gadirova, A.S. Sukhikha, L.V. Kulik. Origin of Poor Photovoltaic Performance of Bis(Tetracyanoantrathiophene) Non-Fullerene Acceptor//The 7th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2021), September 13-16, 2021 Moscow, Russia.
- 5) The 4th International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics HOPE-PV 2023. 10-15 July 2023, Moscow – Chernogolovka, Russia

### **Литература**

- [1] Ren S. et al. Toward efficient carbon nanotube/P3HT solar cells: active layer morphology, electrical, and optical properties //Nano letters. – 2011. – Т. 11. – №. 12. – С. 5316-5321.
- [2] Yee P. Y. et al. Dopant-induced ordering of amorphous regions in regiorandom P3HT //The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2019. – Т. 10. – №. 17. – С. 4929-4934.
- [3] Sheng C. Q. et al. Electronic structure of PCBM //Chinese Physics B. – 2012. – Т. 21. – №. 1. – С. 017102.