

На правах рукописи

Труханов Василий Андреевич

**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
КОМПОНЕНТОВ АКТИВНОГО СЛОЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ**

Специальность 01.04.07 — физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук

Москва– 2015

Работа выполнена на кафедре общей физики и волновых процессов
физического факультета Московского Государственного Университета имени
М. В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Паращук Дмитрий Юрьевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник
Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

Годовский Дмитрий Юльевич

доктор физико-математических наук, профессор Национального
исследовательского ядерного университета «МИФИ»

Никитенко Владимир Роленович

Ведущая организация:

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина

Защита состоится 17 декабря 2015 г в 17 час. 00 мин. на заседании
диссертационного совета Д 501.002.01 при Московском государственном
университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва,
Ленинские горы, д.1, стр. 2, Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в Отделе диссертаций Научной
библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на
странице в интернете:

<http://phys.msu.ru/rus/research/disser/sovets-D501-002-01/>

Автореферат разослан _____ 201_ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.002.01
кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т. В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Растущая глобальная энергетическая потребность, ограниченность запасов традиционных источников энергии, их вредное влияние на окружающую среду – всё это делает актуальной разработку полупроводниковых солнечных фотоэлементов (СФ). Наиболее широко используемые СФ выполнены на основе кремния, эффективность лучших образцов которых достигает 24%. Однако из-за особенностей технологии производства стоимость таких СФ высока. Перспективной альтернативой кремниевым фотоэлементам являются СФ на основе органических полупроводниковых материалов – низкомолекулярных соединений и полимеров, содержащих π -сопряжённые цепи атомов углерода. Основные преимущества органических СФ перед неорганическими — простота производства, низкая стоимость, механическая гибкость, малый вес и полупрозрачность. Наиболее перспективные органические фотоэлементы основаны на гетеропереходе II типа, когда активный слой состоит из двух органических полупроводников с различными значениями электронного сродства – донора электронов и акцептора электронов. Гетеропереход необходим для разделения экситонов, образующихся при поглощении фотонов в органических полупроводниках, на свободные электроны и дырки. Гетеропереход может быть планарным, когда донор и акцептор представляют два отдельных параллельных слоя, либо объёмным, когда донор и акцептор перемешаны, и их контакт распределён по всему активному слою. В качестве донорных компонентов применяются сопряжённые полимеры и низкомолекулярные соединения, а в качестве акцепторных – главным образом производные фуллеренов.

Однако эффективность органических фотоэлементов невелика – КПД наилучших лабораторных образцов достигает 12%. Относительно низкий КПД органических СФ в заметной степени связан с недостаточным пониманием факторов, влияющих на эффективность преобразования энергии оптического излучения в электричество в данных устройствах.

Современные достижения полупроводниковой индустрии во многом связаны с реализацией управляемого легирования неорганических полупроводников, так, например, успехи кремниевой электроники во многом связаны с разработкой методов легирования кремния. Однако применение легирующих примесей для органических СФ почти не изучено, хотя известно, что многие

полупроводниковые полимеры обычно изначально содержат легирующие примеси. Таким образом, актуальной задачей является исследование влияния легирования на фотоэлектрические характеристики органических СФ, что и было проведено в данной работе путём численного моделирования.

Эффективность органических СФ в основном определяют свойства компонентов активного слоя, в частности сопряжённых полимеров и производных фуллеренов. Перспективным подходом к повышению эффективности органических СФ является разработка новых сопряжённых полимеров с относительно малой шириной запрещённой зоны (оптимальной считается ширина 1.3 – 1.7 эВ), способных поглощать более низкоэнергетические фотоны солнечного излучения, что ведёт к повышению фототока. Одними из наиболее перспективных узкозонных полимеров выступают полимеры на основе бензодитиофена. Кроме того, актуальной является разработка новых, более дешёвых и простых в синтезе производных фуллерена; такими соединениями могут стать индолинон-замещённые фуллерены. Для достижения максимального КПД СФ на основе новых органических полупроводников, как донорных, так и акцепторных, необходимо выяснить, как особенности их молекулярной структуры (например, типа акцепторного фрагмента в сополимере, длины цепи алкильных заместителей, и др.) влияют на фотоэлектрические параметры СФ. В данной работе проведено исследование свойств органических СФ на основе новых бензодитиофен-содержащих узкозонных полимеров, а также новых индолинон-содержащих производных фуллеренов в зависимости от их молекулярной структуры.

Целью работы является определение зависимости эффективности органических СФ от концентрации легирующих примесей в активном слое, а также исследование влияния молекулярной структуры компонентов активного слоя органических СФ на их эффективность.

Задачи работы. Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Создание численных моделей органических СФ с объёмным и планарным гетеропереходами, в которых учитывается легирование в активном слое.

2. Расчёт и анализ вольтамперных характеристик (ВАХ) СФ на основе разработанных моделей при различных концентрациях легирующих примесей, а

также зависимостей тока короткого замыкания, напряжения холостого хода, фактора заполнения и КПД от концентрации примесей при различных параметрах СФ.

3. Сравнение фактора заполнения ВАХ органических СФ с предельным фактором заполнения неорганических СФ (предел Шокли-Квайссера), поиск основных причин превышения предела Шокли-Квайссера фактором заполнения для органических СФ с планарным гетеропереходом.

4. Экспериментальное исследование зависимости фотоэлектрических характеристик (тока короткого замыкания, напряжения холостого хода, фактора заполнения, КПД) СФ на основе производного фуллерена РСВМ и бензодитиофен-содержащих донорно-акцепторных сопряжённых полимеров от типа акцепторного фрагмента.

5. Экспериментальное исследование зависимости фотоэлектрических характеристик СФ на основе поли-3-гексилтиофена и индолинон-содержащих производных фуллерена от длины алкильного заместителя.

Научная новизна работы

Впервые построена численная модель органических СФ, учитывающая присутствие легирующих примесей в активном слое, влияние объёмного заряда на напряжённость электрического поля, дрейф и диффузию носителей заряда, а также зависимость генерации и рекомбинации носителей заряда от напряжённости электрического поля в активном слое. С помощью данной модели проведено исследование влияния легирования на эффективность органических СФ. Впервые показано, что легирование может приводить к увеличению КПД органических СФ как с планарным, так и с объёмным гетеропереходом. Впервые показано, что фактор заполнения ВАХ органических СФ может превышать теоретический предел для неорганических СФ благодаря наличию зависящей от напряжённости электрического поля рекомбинации свободных носителей на границе донорного и акцепторного слоёв. Впервые созданы и исследованы образцы органических СФ на основе новых бензодитиофен-содержащих узкозонных полимеров и органических СФ на основе индолинон-содержащих производных фуллерена.

Научная и практическая значимость

Предложены численные модели органических СФ с планарным и объёмным гетеропереходами, описывающие генерацию, транспорт и рекомбинацию

носителей зарядов и учитывающие легирование в активном слое. Данные модели, а также полученные в данной работе с помощью них результаты могут быть использованы для разработки различных типов органических СФ и оптимизации их фотоэлектрических характеристик.

Показано, что фактор заполнения ВАХ органического СФ может превышать предел Шокли-Квайссера для неорганических СФ. Данный результат открывает новые возможности для оптимизации фотоэлектрических характеристик органических СФ.

Для органических СФ на основе новых индолинон-содержащих фуллеренов найдены оптимальная длина алкильного заместителя и оптимальные условия изготовления образцов. В результате удалось получить КПД, сравнимый с таковым для органических СФ на основе широко исследуемого производного фуллерена РСВМ (Phenyl-C₆₁-Butyric Methyl ester). Учитывая более простой и менее энергозатратный синтез индолинон-содержащих производных фуллеренов, они могут стать перспективной заменой РСВМ.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработанные модели позволяют получить зависимости основных рабочих характеристик органических солнечных фотоэлементов (СФ) от концентрации легирующих примесей.

2. В рамках разработанных моделей показано, что легирование может повысить КПД органических СФ с объёмным гетеропереходом при малых либо несбалансированных подвижностях электронов и дырок, а также при неомических контактах. Легирование слоёв органического СФ с планарным гетеропереходом основными носителями (донорный слой – *p*-тип легирования, акцепторный слой – *n*-тип легирования) ведёт к увеличению КПД за счёт увеличения напряжённости электрического поля на границе донорного и акцепторного слоёв, способствующего разделению зарядов.

3. Фактор заполнения вольтамперной характеристики органического СФ с планарным гетеропереходом может превышать теоретический предел Шокли-Квайссера для фактора заполнения неорганических СФ.

4. Наличие зависящей от напряжённости электрического поля рекомбинации носителей заряда на границе донорного и акцепторного слоёв в двухслойном органическом СФ приводит к превышению фактором заполнения предела Шокли-Квайссера для фактора заполнения неорганических СФ.

5. Для органических СФ с объёмным гетеропереходом на основе поли-3-гексилтиофена в качестве донора и индолинон-содержащих производных фуллерена с алкильными заместителями различной длины в качестве акцепторных компонентов зависимость КПД от длины цепи алкильного заместителя имеет максимум при длине цепи в 12 атомов углерода.

Апробация работы

Основные результаты, полученные в диссертационной работе, представлены в докладах на следующих международных конференциях и семинарах:

1. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2010» (Москва, 12 – 15 апреля 2010)
2. Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике ICONO/LAT 2010 (Россия, Казань, 23 – 26 августа 2010)
3. Весенняя конференция Европейского общества исследования материалов E-MRS 2011 (Франция, Ницца, 9 – 13 мая 2011)
4. 24-й Семинар по преобразованию солнечной энергии QUANTSOL 2012 (Австрия, Бадгастайн, 11 – 16 марта 2012)
5. 5-й Международный симпозиум по гибкой органической электронике ISFOE12 (Греция, Салоники, 2 – 5 июля 2012)
6. 25-й Семинар по преобразованию солнечной энергии QUANTSOL 2013 (Австрия, Бадгастайн, 3 – 7 марта 2013)
7. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2013» (Москва, 8 – 13 апреля 2013)
8. Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике ICONO/LAT 2013 (Россия, Москва, 18 – 22 июня 2013)
9. Международная конференция по синтетическим металлам ICSM 2014 (Финляндия, Турку, 30 июня – 5 июля 2014)
10. Международная школа-конференция по органической электронике IFSOE 2014 (Россия, Московская область, 21 – 26 сентября 2014)

По теме диссертации опубликовано 7 работ в ведущих российских и зарубежных реферируемых журналах Physical Review B, Beilstein Journal of Organic Chemistry, Solar Energy Materials and Solar Cells, Scientific Reports и Высокомолекулярные соединения.

Личный вклад

Вклад автора диссертационной работы заключается в непосредственном

участии в постановке задач, проведении численных расчётов, экспериментов и обсуждении результатов. Все описанные в работе численные расчёты и эксперименты по изготовлению образцов и измерению их характеристик выполнены автором лично, анализ и оформление результатов проведено автором лично.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 150 страниц основного текста, 71 рисунок, 13 таблиц, 60 формул и 159 библиографических наименований.

Содержание работы

Во **введении** дано краткое описание проблематики работы, обосновывается актуальность темы, сформулированы основные цели работы и защищаемые положения.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором описано устройство основных типов органических СФ, рассмотрены различные численные модели органических СФ, обсуждается легирование органических полупроводников, и рассмотрены возможности повышения КПД органических СФ за счёт разработки новых компонентов активного слоя, таких как узкозонные сопряжённые полимеры и производные фуллеренов.

Во **второй главе** приведены использованные в работе экспериментальные методы изготовления и измерения основных характеристик образцов органических СФ, таких как ВАХ в темноте и при освещении имитатором солнечного излучения, спектры внешней квантовой эффективности (ВКЭ), импеданс, толщины и морфология поверхности активного слоя. Также описаны материалы, использованные для изготовления образцов органических СФ.

Третья глава посвящена теоретическому исследованию влияния легирующих примесей на эффективность органических СФ [1]. Описаны разработанные численные модели для двух типов органических СФ: с планарным и объёмным гетеропереходами (Рис. 1а,б). В первом случае донорный и акцепторный компоненты активного слоя расположены в отдельных параллельных слоях, во втором случае донор и акцептор перемешаны и их контакт распределён по всему объёму активного слоя. В модели СФ с объёмным гетеропереходом активный слой рассматривался как один полупроводник,

обладающий свойствами донорного и акцепторного компонентов, а именно дырочная подвижность и верхний край валентной зоны как у донора, а электронная подвижность и нижний край зоны проводимости как у акцептора.

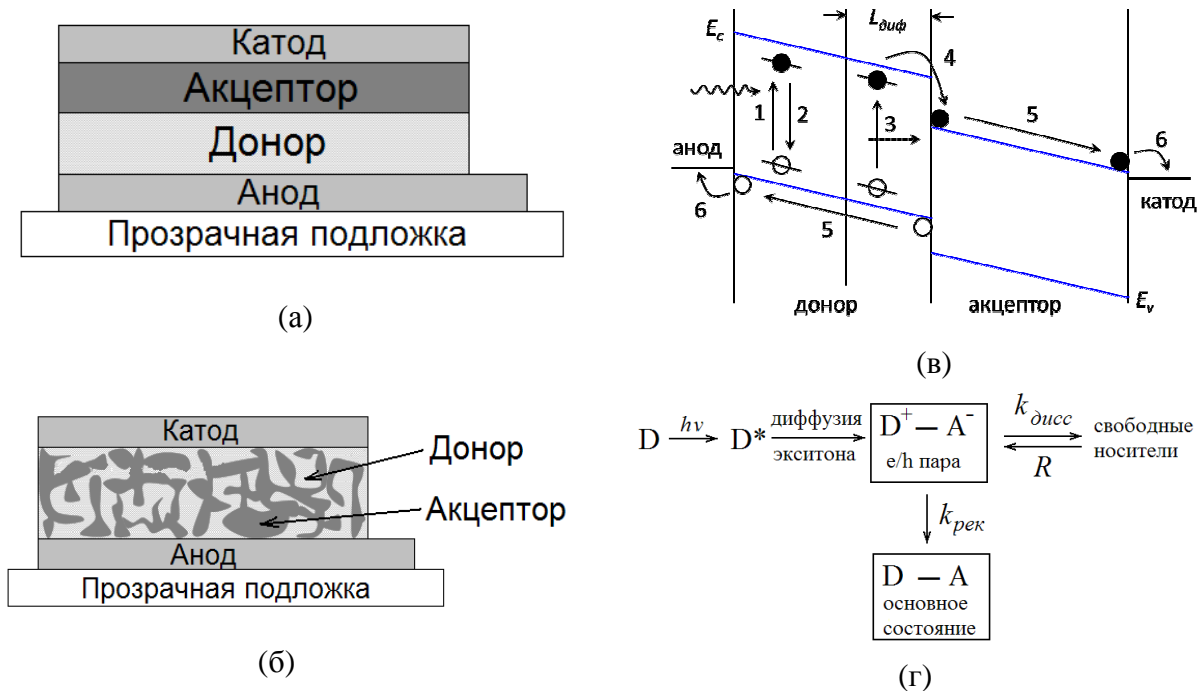


Рис. 1. Схемы органических СФ с планарным (а) и объёмным (б) гетеропереходами. Энергетическая диаграмма фотоэлемента на основе планарного гетероперехода, L_{diff} – длина диффузии экситона (в), схематически показаны процессы, происходящие при поглощении света: образование (1), релаксация (2), диффузия (3) и разделение (4) экситона, транспорт (5) и сбор носителей зарядов на электродах (6). Блок-схема данных процессов (г), D – донор, A – акцептор.

Разработанные модели органических СФ описывают преобразование света в электричество, которое рассматривается как многоступенчатый процесс, схематически показанный на Рис. 1в,г. Сначала при поглощении фотонов в донорном (или акцепторном) компоненте активного слоя образуются экситоны (связанные пары электронов и дырок), которые в результате диффузии могут достигнуть гетероперехода, где происходит перенос электрона на акцептор (или дырки на донор). В результате образуются связанные электронно-дырочные (e/h) пары на границе донора и акцептора, которые могут либо релаксировать к основному состоянию с вероятностью в единицу времени $k_{рек}$, либо диссоциировать на свободные электрон и дырку с зависящей от напряжённости электрического поля E вероятностью в единицу времени $k_{дисс}(E)$. Далее свободные электроны и дырки транспортируются по активному слою к соответствующим электродам и дают вклад в фототок. Свободные электроны и

дырки, встретившись, могут также сформировать связанную e/h-пару, данный процесс описывается скоростью бимолекулярной рекомбинации R . Переносу свободных зарядов способствует электрическое поле внутри активного слоя, возникающее за счёт использования электродов с различными работами выхода. Генерация, транспорт и рекомбинация описываются системой уравнений, состоящей из уравнения Пуассона, уравнений непрерывности для плотностей токов носителей зарядов, а также уравнений дрейфа и диффузии:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (n - p + N_a - N_d) \\ -\frac{1}{e} \frac{dj_n}{dx} = U \\ \frac{1}{e} \frac{dj_p}{dx} = U \\ j_n = -en\mu_n \frac{d\varphi}{dx} + \mu_n kT \frac{dn}{dx} \\ j_p = -ep\mu_p \frac{d\varphi}{dx} - \mu_p kT \frac{dp}{dx} \end{array} \right. \quad (1)$$

где e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, T — температура, μ_n и μ_p — подвижности электронов и дырок. Неизвестными функциями являются электрический потенциал φ , концентрации свободных электронов n и дырок p и их плотности токов j_n и j_p . Параметр U характеризует разность скоростей генерации и рекомбинации свободных носителей заряда в объёме активного слоя, в случае СФ с объёмным гетеропереходом параметр зависит от напряжённости электрического поля $E = -d\varphi/dx$ через вероятность диссоциации связанных e/h-пар $k_{diss}(E)$, форма полевой зависимости которой взята из модели Онзагера-Брауна. В модели СФ с планарным гетеропереходом генерация свободных носителей имеет место только на границе слоёв донора и акцептора, поэтому она учитывается только в условиях сшивания неизвестных функций j_n и j_p , а параметр U описывает только рекомбинацию в объёме слоёв.

Система уравнений (1) дополняется граничными условиями (а также условиями сшивания для СФ с планарным гетеропереходом). Напряжение V , приложенное к электродам, входит в граничные условия для потенциала φ . Путём численного решения системы уравнений (1) для различных значений V и расчёта

полной плотности тока $J=j_n+j_p$ находятся ВАХ $J(V)$ моделируемых органических СФ.

Задаваемыми параметрами моделей СФ являются концентрации легирующих примесей N_d и N_a , толщина активного слоя L , температура T , ширины запрещённой зоны E_g и электронное сродство χ , работы выхода электродов Φ_1 и Φ_2 , диэлектрическая проницаемость ε , подвижности электронов и дырок μ_n и μ_p , плотности состояний электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне N_c и N_v , скорость генерации связанных e/h -пар G , размер связанной e/h -пары a_0 , вероятность релаксации связанных e/h -пар $k_{рек}$. В случае СФ с планарным гетеропереходом параметры N_d , N_a , L , E_g , χ , ε , μ_n , μ_p , N_c , N_v задаются для слоёв донора и акцептора отдельно, вместо a_0 задаётся скорость диссоциации связанных e/h -пар при нулевом поле $k_{дисс}(0)$. Численные значения задаваемых параметров выбраны соответствующими фотоэлементам на основе одних из наиболее широко исследуемых органических полупроводников – поли-3-гексилтиофена (РЗНТ) в качестве донора и производного фуллерена РСВМ в качестве акцептора.

На Рис. 2а показаны рассчитанные ВАХ для фотоэлемента с объёмным гетеропереходом на основе РЗНТ и РСВМ при нулевом содержании легирующих примесей и при введении легирующих примесей акцепторного типа с различными концентрациями. Введение легирующих примесей снижает плотность тока короткого замыкания $J_{КЗ}$ (плотность тока при $V=0$) и фактор заполнения FF ВАХ, напряжение холостого хода $V_{ХХ}$ (напряжение, при котором $J=0$) при этом незначительно увеличивается, КПД при этом уменьшается. FF характеризует форму ВАХ в четвёртом квадранте и равен отношению произведения J и V в точке максимальной мощности к произведению $J_{КЗ}$ и $V_{ХХ}$. Такое снижение фототока объясняется тем, что легирующие примеси создают свободные заряды в активном слое, которые экранируют внутреннее электрическое поле, возникающее за счет различных работ выхода электродов и способствующее разделению зарядов.

Для органических СФ с неоптимизированными параметрами, например, слишком низкими подвижностями электронов и дырок, сильно отличающимися подвижностями, неоптимальными работами выхода одного из электродов (неомический контакт) было показано, что введение легирующих примесей может увеличить КПД и другие фотоэлектрические характеристики ($J_{КЗ}$, $V_{ХХ}$, FF).

СФ при отсутствии легирования, ВАХ которого показана на Рис. 1а, далее будем называть оптимизированным СФ. На Рис. 2б приведены ВАХ органического СФ с параметрами как у оптимизированного СФ, за исключением пониженных на четыре порядка подвижностей μ_n и μ_p . Видно, что при введении легирующих примесей с концентрацией до $2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ ток КЗ увеличивается в два раза, также улучшаются и другие фотоэлектрические характеристики. Увеличение эффективности за счёт легирования в данном случае объясняется тем, что вблизи контакта с одним из электродов образуется обеднённая носителями зарядов область (барьер Шоттки) с повышенной напряжённостью электрического поля, которое способствует разделению связанных e/h -пар и увеличению фототока.

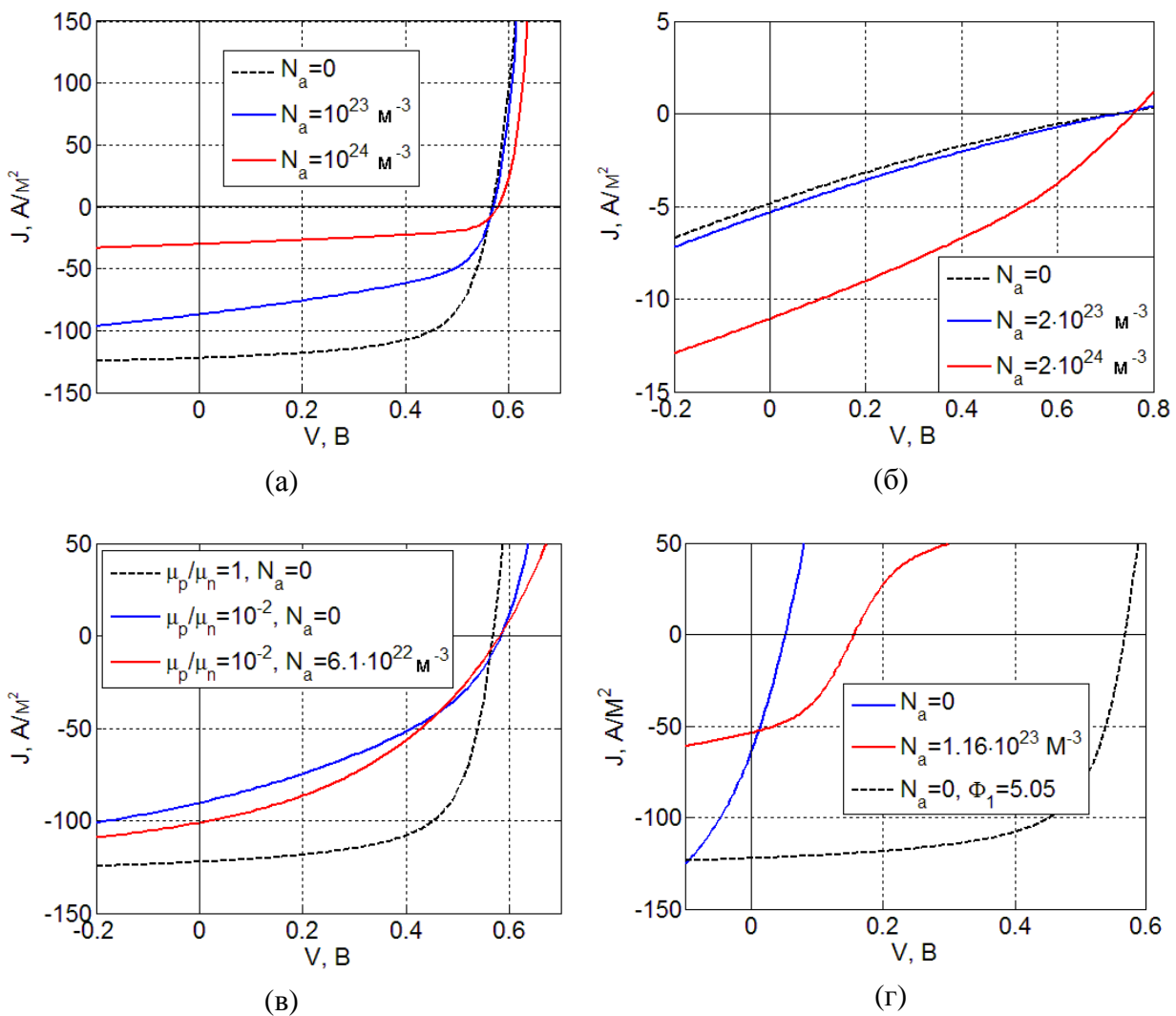


Рис. 2. Рассчитанные ВАХ при освещении (соответствующим стандартному солнечному излучению AM1.5 с интенсивностью 1000 Вт/м^2) для оптимизированного СФ с объёмным гетеропереходом на основе РЗНТ:РСВМ при отсутствии легирования и при различных концентрациях легирующих примесей (а), а также для неоптимизированных СФ: при низких подвижностях (б), при дисбалансе подвижностей (в) и неомических контактах (г).

Ещё один случай, когда легирующие примеси могут улучшить характеристики органических СФ с объёмным гетеропереходом – это случай дисбаланса подвижностей электронов и дырок. Часто бывает, что в органических полупроводниках, входящих в состав активного слоя, подвижности электронов μ_n и дырок μ_p сильно отличаются, различие может составлять несколько порядков. Это приводит к ухудшению характеристик СФ, из-за того, что электроны и дырки покидают активный слой с различными скоростями, и образуется объёмный электрический заряд, создающий электрическое поле, препятствующее разделению и транспорту носителей. На Рис. 2в приведены ВАХ фотоэлемента при дисбалансе подвижностей электронов и дырок, а именно, когда дырочная подвижность на два порядка снижена, а подвижность электронов и другие задаваемые параметры такие же как у оптимизированного СФ, ВАХ которого показана штриховой чёрной линией на Рис 2в. При легировании СФ с дисбалансом подвижностей ток КЗ увеличивается, так как легирующие примеси частично компенсируют объёмный заряд, препятствующий разделению и транспорту электронов и дырок.

Также был рассмотрен случай влияния легирования на параметры органических СФ с объёмным гетеропереходом, когда работы выхода электродов подобраны неправильно и контакты с активным слоем являются неомическими для электронов или дырок. На Рис. 2г приведены ВАХ органических СФ с объёмным гетеропереходом с неомическим контактом анода (электрода с большей работой выхода, на котором собираются генерируемые в активном слое дырки), работа выхода анода снижена на 0.75 эВ по сравнению с оптимизированным СФ. Все параметры СФ с таким неомическим контактом ($J_{КЗ}$, $V_{ХХ}$, FF , КПД) снижены по сравнению с оптимизированным СФ из-за уменьшения внутреннего электрического поля в активном слое, возникающего за счёт разницы работ выхода электродов и способствующего разделению и транспорту носителей заряда. Введение легирующих примесей акцепторного типа в активный слой приводит к образованию барьеров Шоттки вблизи обоих контактов, что ведёт к увеличению электрического поля в активном слое и эффективности генерации и транспорта зарядов. Поэтому фотоэлектрические параметры (особенно $V_{ХХ}$ и FF) и КПД увеличиваются за счёт легирования.

Далее было исследовано влияние легирования на двухслойные СФ с планарным гетеропереходом, результаты приведены на Рис. 3. Рассматривалось

два случая легирования слоёв донора и акцептора: основными и неосновными носителями. В первом случае слой донора (слой 1), по которому транспортируются фотогенерируемые дырки, легируется примесями акцепторного типа (p -типа) с концентрацией N_{a1} , которые приносят свободные дырки; слой акцептора (слой 2) при этом легируется примесями n -типа с той же концентрацией $N_{a2}=N_{a1}$. В случае легирования неосновными носителями донорный слой легируется примесями n -типа, а акцепторный слой примесями p -типа с равными концентрациями $N_{d1}=N_{a2}$.

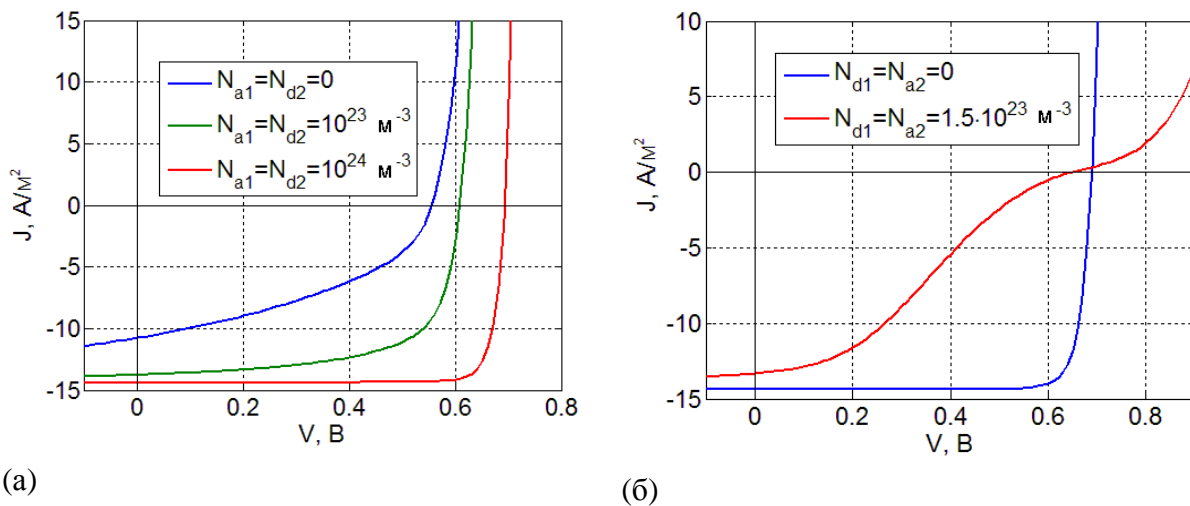


Рис. 3. Рассчитанные ВАХ при освещении двухслойных органических СФ с планарным гетеропереходом при легировании основными носителями и $k_{diss}(0)/k_{рек}=0.1$ (а) и при легировании неосновными носителями и $k_{diss}(0)/k_{рек}=100$ (б).

При легировании слоёв основными носителями все фотоэлектрические параметры существенно увеличиваются с концентрацией примесей (Рис. 3а). Показано, что причины повышения эффективности за счёт легирования заключаются в следующем. В отсутствие легирования в активном слое содержится очень малое число свободных носителей и электрическое поле постоянно во всём активном слое и равно приблизительно отношению разности работ выхода электродов и толщины. Вероятность диссоциации $k_{diss}(E)$ на границе слоёв невелика. Однако при легировании слоёв примесями p - и n -типов в активном слое присутствует большое число свободных электронов в одном слое и дырок в другом, а вблизи границы слоёв образуется обеднённая носителями область с некомпенсированным объёмным электрическим зарядом. Это явление аналогично образованию p - n -перехода. В результате на границе слоёв существенно увеличивается напряжённость электрического поля E , и вместе с ней растёт и вероятность диссоциации связанных e/h -пар $k_{diss}(E)$. Поэтому

становится больше эффективность разделения зарядов и фототок растёт, приводя к увеличению J_{K3} , V_{XX} , FF и КПД с концентрациями легирующих примесей N_{d2} и N_{a1} . На Рис. 3а ВАХ приведены для случая короткоживущих связанных e/h -пар с малой вероятностью диссоциации по сравнению с вероятностью релаксации $k_{diss}(0)/k_{рек}=0.1$, так как при этом повышение КПД за счёт легирования более ярко выражено. В случае долгоживущих пар, например при $k_{diss}(0)/k_{рек}=100$, изменение фотоэлектрических характеристик более слабое, рост КПД с концентрациями обусловлен в основном увеличением V_{XX} и FF . Нужно заметить, что FF может достигать значений более 90% и быть выше теоретического предела Шокли-Квайссера для FF неорганических СФ; данный эффект подробно рассмотрен далее.

При легировании неосновными носителями в случае $k_{diss}(0)/k_{рек}=0.1$ ток короткого замыкания и КПД быстро убывают с концентрациями. При $k_{diss}(0)/k_{рек}=100$ сначала уменьшается FF , а V_{XX} и J_{K3} начинают быстро убывать при более высоких концентрациях легирующих примесей. Случай легирования неосновными носителями при $k_{diss}(0)/k_{рек}=100$ приведён на Рис. 3б, при легировании с концентрациями $N_{d1}=N_{a2}=1.5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ FF уменьшается почти в 3 раза и ВАХ становится S-образной. Это объясняется, во-первых тем, что при таком легировании напряжённость электрического поля на границе слоёв уменьшается или даже меняет знак, подавляя диссоциацию связанных e/h -пар; во-вторых, генерируемые свободные носители могут бимолекулярно рекомбинировать с неосновными носителями, привнесёнными легированием, в объёме слоёв. Всё это ведёт к снижению фототока вблизи точки максимальной мощности и соответственно FF .

Также был рассмотрен случай двухслойного фотоэлемента с планарным гетеропереходом с неомическими контактами, а именно, когда работы выхода электродов равны, а их уровни Ферми лежат в запрещённой зоне компонентов активного слоя. При этом КПД такого фотоэлемента оказывается сниженным (в основном за счёт FF) по сравнению с СФ с омическими контактами. В этом случае было показано, что легирование основными носителями увеличивает эффективность СФ и может компенсировать снижение КПД из-за неомических контактов.

Также в **третьей главе** приведено обоснование факта превышения FF органических СФ предела Шокли-Квайссера (ШК) [7], обнаруженного ранее для

двухслойного органического СФ с планарным гетеропереходом в случае легирования основными носителями и долгоживущих связанных e/h -пар при $k_{диск}(0)/k_{рек}=100$. В модели ШК для идеального неорганического СФ на основе p - n -перехода ВАХ даётся выражением

$$J(V) = J_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] - J_\phi = J_{КЗ} \left[\frac{\exp(eV/kT) - 1}{\exp(eV_{ХХ}/kT) - 1} - 1 \right], \quad (2)$$

где J_0 — плотность тока насыщения и J_ϕ — плотность фототока, которые могут быть выражены однозначно через $J_{КЗ}$ и $V_{ХХ}$. Из данного выражения получается уравнение для FF идеального СФ (предел ШК для FF), причём предельный FF будет зависеть от напряжения холостого хода $V_{ХХ}$.

С помощью модели двухслойного органического СФ были получены ВАХ с FF , превышающим предел ШК, в четырёх различных случаях: при легировании основными носителями, при высоких подвижностях заряда, при уменьшенной толщине активного слоя и при уменьшенной разности энергетических уровней донора и акцептора. На Рис. 4а показаны соответствующие ВАХ, плотность тока нормирована на скорость генерации связанных e/h -пар на границе донорного и акцепторного слоёв. Для сравнения дана ВАХ идеального неорганического СФ на основе p - n -перехода (розовая штриховая линия), рассчитанная по формуле (2) с T , $J_{КЗ}$ и $V_{ХХ}$, такими же, как у легированного органического СФ.

На Рис. 4б показана диаграмма, на которой построен предел ШК для FF в зависимости от напряжения холостого хода $V_{ХХ}$ (синяя сплошная линия) и приведены FF различных СФ. Видно, что FF легированного органического СФ (точка 1), СФ с высокими подвижностями (точка 2), с тонким активным слоем (точка 3) и с узкой энергетической щелью (точка 4) превышают предел ШК. Наиболее выраженное превышение наблюдается у легированного органического СФ ($FF=91.6\%$), поэтому эффект превышения предела ШК был исследован в данной работе на примере такого СФ со слоями, легированными основными носителями.

Чтобы выявить происхождение высокого FF , нужно провести сравнение процессов генерации, транспорта и рекомбинации зарядов в двухслойном органическом СФ и неорганическом СФ с p - n -переходом. Для этой цели в данной работе была разработана численная модель неорганического СФ на основе p - n -перехода (далее – модель p - n -перехода) путём модификации модели двухслойного органического СФ, описанной в начале третьей главы.

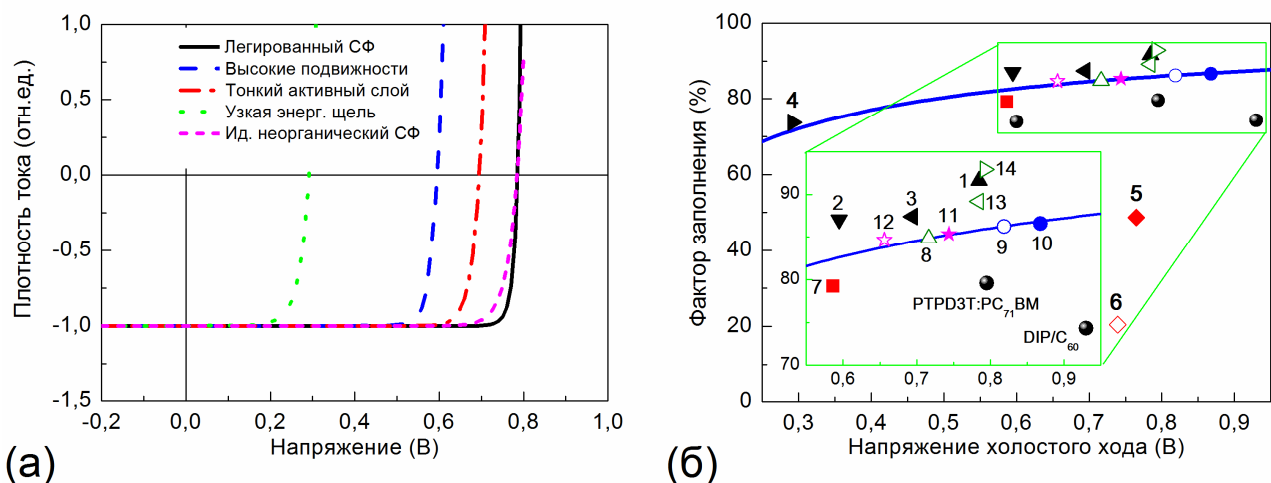


Рис. 4. ВАХ двухслойных органических СФ с различными задаваемыми параметрами и ВАХ идеального неорганического СФ (а) и их факторы заполнения на диаграмме $FF-V_{XX}$ (б). Синяя кривая обозначает предел ШК для FF , точки 1-14 соответствуют моделированным СФ, описанным в диссертации, черными сферами показаны наиболее высокие значения FF , достигнутые в эксперименте.

Для нахождения причин превышения FF предела ШК, заменялось по одному параметру в одной модели (по которому она отличается от другой модели) на соответствующий параметр другой модели и наоборот, и исследовалось, как при этом будет изменяться FF относительно предела ШК (Рис. 4б, точки 5-12). Следуя таким путём, было найдено основное свойство органического СФ, ответственное за превышение FF предела ШК. В диссертации показано, что таким свойством является зависимость от напряжённости электрического поля поверхностной рекомбинации свободных зарядов на границе донорного и акцепторного слоёв. Чем больше электрическое поле на гетеропереходе, тем меньше скорость поверхностной рекомбинации, в результате зависимость фототока от напряжения (ВАХ) вблизи V_{XX} становится более резкой и FF увеличивается. Кроме того, было показано, что превышение FF предела ШК возможно при других формах зависимости $k_{disc}(E)$ (Рис. 4б, точки 13, 14).

Для обоснования результатов моделирования, было проведено экспериментальное исследование влияния легирования на фотоэлектрические характеристики органических СФ. В качестве объекта исследования были выбраны органические СФ с объёмным гетеропереходом на основе РЗНТ и РСВМ. В качестве легирующей примеси выступает кислород: из литературных данных известно, что РЗНТ легко легируется кислородом на воздухе (p -тип), и уровень легирования можно менять путём термического отжига в инертной атмосфере. Для измерения концентрации легирующих примесей применялся

метод импеданс-спектроскопии, изменение уровня легирования проводилось с помощью термического отжига в инертной атмосфере. Для образца, подвергнутого отжигу, концентрация легирующих примесей оказалась в два раза ниже по сравнению с образцом, не подвергавшемся отжигу. При этом ток КЗ и КПД почти в два раза выше у отожжённого образца – это качественно согласуется с результатами моделирования. Однако количественно повышение КПД в результате снижения уровня легирования в эксперименте выше, чем предсказывает моделирование. Это возникает из-за того, что отжиг не только приводит к уменьшению содержания кислорода в полимере, а также может оптимизировать морфологию активного слоя (создавать оптимальный масштаб разделения фаз донора и акцептора), изменять спектр поглощения активного слоя, увеличивать подвижность носителей заряда. Выделить именно вклад легирования в изменение фотоэлектрических характеристик при отжиге в данной работе не удалось.

Четвёртая глава посвящена исследованию свойств органических СФ на основе новых узкозонных бензодитиофен-содержащих сопряжённых полимеров и индолинон-содержащих производных фуллеренов. Первая часть главы посвящена донорным компонентам – новым узкозонным сопряжённым полимерам на основе бензодитиофена [2, 3], вторая – акцепторным компонентам на основе новых индолинон-содержащих производных фуллерена [4].

Были исследованы шесть новых сопряжённых полимеров П1 – П6 на основе бензодитиофена, их структурные формулы приведены на Рис. 5. Полимеры предоставлены группой д.х.н. М.Л. Кештова из Института элементоорганических соединений РАН. Одним из основных свойств исследуемых сопряжённых полимеров, обуславливающих перспективность их применения в качестве материалов активного слоя СФ, выступает сильное оптическое поглощение в видимом и в ближнем ИК диапазонах.

На основе смеси полимеров П1 – П6 в качестве доноров и фуллерена РСВМ в роли акцептора (1:1 по массе) были созданы полимерные СФ с объёмным гетеропереходом. Основные параметры образцов разработанных СФ приведены в Табл. 1, а соответствующие ВАХ представлены на Рис. 6.

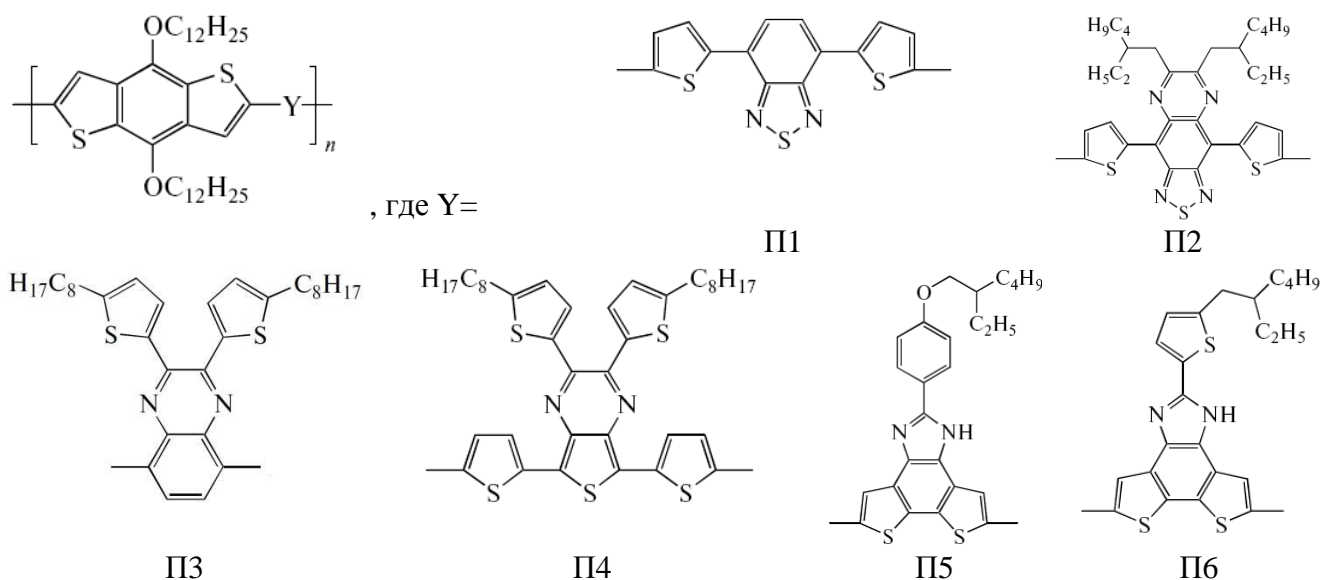


Рис. 5. Структурные формулы новых узкозонных бензодитиофен-содержащих сопряжённых полимеров П1 – П6.

Из данных атомно-силовой микроскопии (АСМ) по шероховатости поверхности активного слоя R_a видно, что у образцов на основе П3 и П5 с наиболее низким КПД R_a велика. Низкий КПД для данных полимеров, скорее всего, связан со слишком грубой морфологией фаз донора и акцептора для эффективного разделения экситонов из-за плохой растворимости и смешиваемости П3 и П5 с PCBM.

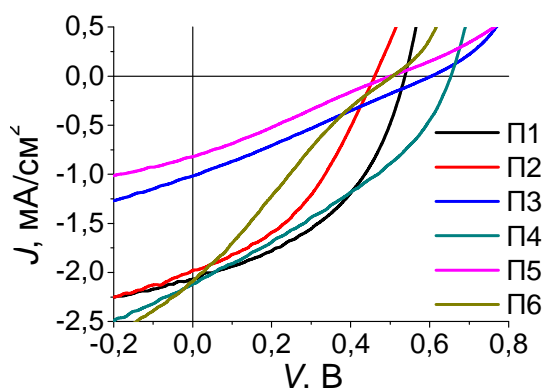


Рис. 6. ВАХ органических СФ на основе узкозонных полимеров П1 – П6 в смеси с PCBM (1:1)

| Акт. слой | R_a , нм | $J_{кз}$, мА/см ² | $V_{хх}$, В | FF, % | КПД, % |
|-----------|---------------|----------------------------------|-----------------|----------|-----------|
| П1:PCBM | 0.76 | 2.07 | 0.540 | 44.4 | 0.49 |
| П2:PCBM | 0.47 | 1.94 | 0.464 | 40.3 | 0.37 |
| П3:PCBM | 42.39 | 1.01 | 0.607 | 28.2 | 0.15 |
| П4:PCBM | 0.53 | 2.09 | 0.654 | 36.5 | 0.48 |
| П5:PCBM | 12.63 | 0.81 | 0.508 | 27.4 | 0.11 |
| П6:PCBM | 0.84 | 2.06 | 0.517 | 26.0 | 0.25 |
| РЗНТ:PCBM | 0.82 | 4.44 | 0.591 | 64.7 | 1.55 |

Табл. 1. Среднеквадратичная шероховатость активного слоя R_a и фотоэлектрические характеристики органических СФ на основе узкозонных полимеров П1 – П6 в смеси с PCBM (1:1 по массе).

Для полимера П4, показавшего наилучшие фотоэлектрические характеристики среди остальных полимеров, был проведён поиск оптимальных соотношений донора к акцептору и толщины активного слоя. Зависимости

фотоэлектрических характеристик от соотношения и от толщины активного слоя немонотонны, причины немонотонности обсуждаются. Максимальных КПД равного 0.51% и $J_{K3}=2.7$ мА/см² удалось достичь при соотношении П4 к РСВМ 1:2 и толщине активного слоя 80 нм.

Далее в четвёртой главе рассмотрены индолинон-содержащие производные фуллерена ИФ1 – ИФ5 в качестве акцепторных компонентов активного слоя, обсуждаются результаты исследования зависимости эффективности СФ на основе данных производных фуллерена от длины алкильного заместителя и влияние отжига данных СФ на их фотоэлектрические характеристики. Общая структурная формула индолинон-содержащих производных фуллерена приведена на Рис. 7а. Образцы производных фуллерена были предоставлены группой И.П. Романовой из Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова. Были изготовлены образцы органических СФ с объёмным гетеропереходом с активным слоем на основе смеси полимера РЗНТ с каждым из индолинон-фуллеренов ИФ1 – ИФ5. На Рис. 7б представлены ВАХ образцов на основе РЗНТ:ИФ1 – 5 при соотношении донор : акцептор 1:1 по массе.

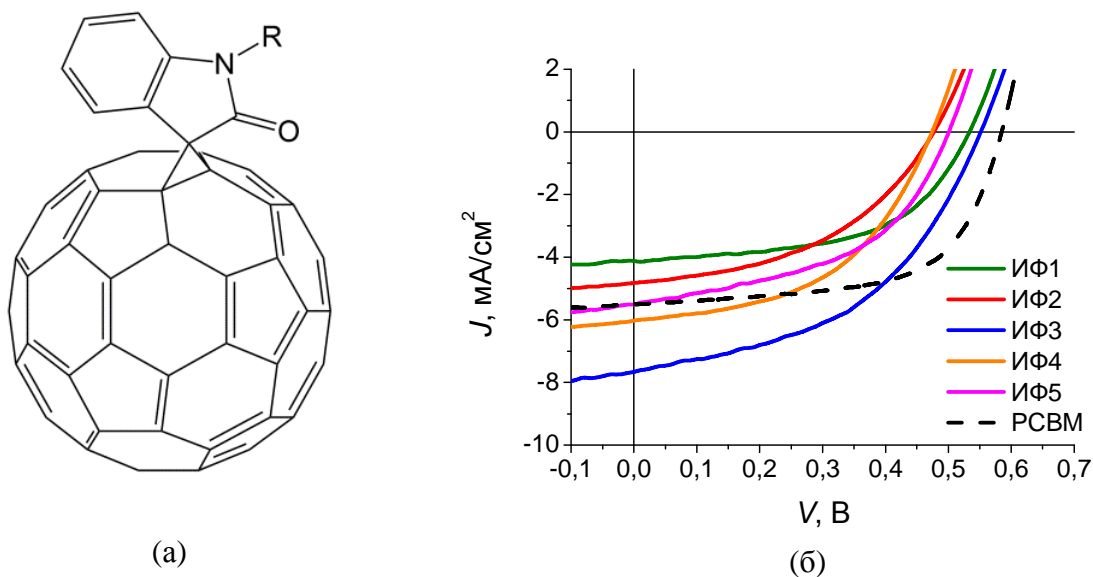


Рис. 7. Общая структурная формула индолинон-содержащих производных фуллерена, где R=C₉H₁₉, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉, C₁₆H₃₃, для ИФ1 – ИФ5 соответственно (а). ВАХ СФ на основе РЗНТ:ИФ1 – 5 и опорного образца на основе РЗНТ:РСВМ при соотношении полимер : фуллерен 1:1 при отсутствии отжига.

Как видно из Рис. 7б, фотоэлектрические характеристики максимальны для ИФ3 при длине цепи алкильного заместителя в 12 атомов углерода. Растворимость индолинон-фуллеренов возрастает с длиной алкильного

заместителя, начиная с ИФ1 и заканчивая ИФ5, следует ожидать и увеличение КПД с растворимостью. Однако рост растворимости индолинон-фуллеренов не приводит к увеличению их смешиваемости с кристаллической фазой РЗНТ. Более того, увеличение длины цепи алкильного заместителя может затруднять транспорт электронов (уменьшать подвижность μ_n) в фуллереновой фазе активного слоя с объёмным гетеропереходом. Этим можно объяснить, что зависимость КПД образцов от длины цепи заместителя немонотонна (при соотношении донора к акцептору 1:1).

Также были исследованы различные массовые соотношения РЗНТ и ИФ3, ИФ5, оптимальным оказалось соотношение 1:0.4 (с меньшим содержанием производного фуллерена). Причём для ИФ3 дальнейшее повышение его содержания до соотношения 1:1 не приводит к существенному изменению фотоэлектрических характеристик, а для ИФ5 напротив фототок и КПД убывают при увеличении массовой доли ИФ5. Кроме того, было исследовано влияние термического отжига на эффективность СФ. Если для СФ на основе РСВМ термический отжиг в инертной атмосфере существенно повышает КПД, то для СФ на основе индолинон-фуллеренов все рабочие характеристики ухудшаются после термического отжига (Табл. 13), даже пятиминутная обработка при 60°C уменьшает КПД. Путём анализа спектров поглощения активного слоя в в диссертации обсуждаются гипотезы, объясняющие такое поведение. Во-первых, это более низкая смешиваемость индолинон-фуллеренов с РЗНТ по сравнению с РСВМ. Во-вторых, меньшая склонность самих индолинон-фуллеренов к агрегации и, следовательно, меньшая подвижность электронов.

Основные результаты и выводы работы

1. Предложена численная модель органических солнечных фотоэлементов (СФ) с объемным и планарным гетеропереходом, учитывающая присутствие легирующих примесей в активном слое, влияние объемного заряда на напряжённость электрического поля, дрейф и диффузию носителей заряда, а также зависимость генерации и рекомбинации носителей заряда от напряжённости электрического поля в активном слое. Модель позволяет рассчитывать вольтамперные характеристики СФ, а также зависимости тока короткого замыкания, напряжения холостого хода и фактора заполнения и КПД от концентраций легирующих примесей. На основе разработанной модели показано, что для оптимизированного СФ с объемным гетеропереходом на основе поли-3-гексилтиофена и РСВМ КПД уменьшается с 4.5% до 1% при увеличении концентрации примесей донорного либо акцепторного типов до 10^{24} м⁻³ за счёт уменьшения тока короткого замыкания и фактора заполнения, напряжение холостого хода меняется слабо. Однако для неоптимизированного фотоэлемента КПД и другие параметры могут быть увеличены при легировании. Так, в случае низких подвижностей носителей заряда (10^{11} м²/(В·с)) КПД увеличивается в четыре раза при концентрации легирующих примесей донорного или акцепторного типов $3 \cdot 10^{24}$ м⁻³. При дисбалансе подвижностей электронов и дырок ($\mu_p/\mu_n=10^{-2}$) КПД также может быть увеличен за счёт легирования. В случае, когда один из контактов неомический, показано, что КПД может быть увеличен в 3.5 раза при введении легирующих примесей с концентрацией 10^{23} м⁻³.

2. На основе разработанной модели для двухслойного СФ показано, что при легировании слоёв основными носителями ток короткого замыкания, напряжение холостого хода, фактор заполнения и КПД увеличиваются. При концентрации легирующих примесей 10^{24} м⁻³ КПД увеличивается с 0.25% до 0.86%. Кроме того, показано, что в случае неомических контактов легирование основными носителями может существенно увеличить эффективность двухслойного СФ. В обратной ситуации, то есть при легировании слоёв неосновными носителями, ток короткого замыкания и напряжение холостого хода уменьшаются, также значительно уменьшается фактор заполнения (с 86% до 31% при концентрации примесей $1.5 \cdot 10^{23}$ м⁻³) и вольтамперная характеристика становится S-образной.

3. Численное моделирование показало, что фактор заполнения двухслойных органических СФ может превышать на величину до 7%

теоретический предел Шокли-Квайссера для неорганических СФ на основе *p-n*-перехода. Установлено, что за данный эффект отвечает зависящая от поля скорость поверхностной рекомбинации свободных зарядов на границе донорного и акцепторного слоёв органического СФ. Скорость такой рекомбинации должна резко уменьшаться с ростом электрического поля на границе слоёв донора и акцептора; по абсолютным значениям скорость рекомбинации должна быть много меньше скорости генерации зарядов; форма зависимости скорости рекомбинации от напряжённости электрического поля может быть различной, однако чем она более резкая, тем больше может быть фактор заполнения.

4. Экспериментально исследовано шесть новых узкозонных донорно-акцепторных сопряжённых полимеров с различной молекулярной структурой в качестве донорных компонентов активного слоя органических СФ в паре с производным фуллерена РСВМ в качестве акцептора. Исследована взаимосвязь между напряжением холостого хода, током короткого замыкания СФ и толщиной плёнки, термическим воздействием, массовым соотношением донора к акцептору и морфологией плёнки в активном слое. Показано, что при увеличении массовой доли донорного полимера в активном слое происходит рост напряжения холостого хода, однако при этом уменьшается ток короткого замыкания, что негативно сказывается на КПД СФ.

5. В качестве новых акцепторных компонентов активного слоя были исследованы пять индолинон-содержащих производных фуллерена, отличающихся длиной цепи алкильного заместителя, в паре с полимером РЗНТ в качестве донорного компонента. Для образцов с массовым соотношением донора и акцептора 1:1 КПД оказался максимален при длине цепи в 12 атомов углерода. Путём оптимизации соотношения донора к акцептору для образцов на основе индолинон-фуллеренов с длинами заместителей 12 и 16 атомов углерода был получен КПД более 2%, что сравнимо с КПД для опорных образцов на основе РЗНТ:РСВМ. Из анализа спектров поглощения активного слоя и данных АСМ, установлено, что индолинон-фуллерены обладают гораздо меньшей смешиваемостью с фазой полимера РЗНТ по сравнению с наиболее исследованным производным фуллерена РСВМ.

Основные публикации по теме диссертации

1. Trukhanov V.A., Bruevich V.V., Paraschuk D.Yu. Effect of doping on performance of organic solar cells // *Physical Review B*, 2011, **84**, 205318, p. 1-14.
2. Кештов М.Л., Торраре L., Марочкин Д.В., Кочуров В.С., Паращук Д.Ю., Труханов В.А., Хохлов А.Р. Синтез и фотовольтаические свойства новых донорно-акцепторных бензодитиофенсодержащих сополимеров // *Высокомолекулярные соединения, серия Б*, 2013, **55** (6), стр. 723–736.
3. Кештов М.Л., Марочкин Д.В., Кочуров В.С., Комаров П.В., Паращук Д.Ю., Труханов В.А., Хохлов А.Р. Новые узкозонные сопряжённые сополимеры на основе бензодитиофена: синтез, фотовольтаические свойства // *Высокомолекулярные соединения, серия Б*, 2014, **56** (1), стр. 96–116.
4. Romanova I.P., Bogdanov A.V., Izdelieva I.A., Trukhanov V.A., Shaikhutdinova G.R., Yakhvarov D.G., Latypov S.K., Mironov V.F., Dyakov V.A., Golovnin I.V., Paraschuk D.Yu., Sinyashin O.G. Novel indolin-2-one-substituted methanofullerenes bearing long n-alkyl chains: synthesis and application in bulk-heterojunction solar cells // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2014, **10**, p. 1121-1128.
5. Труханов В. А., Паращук Д. Ю. Нефуллереновые акцепторы для органических солнечных фотоэлементов. // *Высокомолекулярные соединения, серия С*, 2014, **56** (1), стр. 76–88.
6. Madsen M.V., Paraschuk D.Yu., Trukhanov V.A., et al. Worldwide outdoor round robin study of organic photovoltaic devices and modules // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, **130**, p. 281-290.
7. Trukhanov V.A., Bruevich V.V., Paraschuk D.Yu. Fill factor in organic solar cells can exceed the Shockley-Queisser limit // *Scientific Reports*, 2015, **5**, 11478, p. 1-10.
8. Труханов В.А. Влияние легирования на вольтамперные характеристики органических солнечных фотоэлементов. // Ломоносов-2010. 12 – 15 апреля, Москва, Россия, Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2010» / Отв. ред. И.А. Алешковский, П.Н. Костылев, А.И. Андреев, А.В. Андриянов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2010.
9. Trukhanov V.A., Bruevich V.V., Paraschuk D.Yu. Effect of doping on current-voltage characteristics of organic solar cells. // International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2010)/International Conference on Lasers,

Applications, and Technologies (LAT 2010). 23-26 August, 2010, Kazan, Russia 2010: ITuZ3-59.

10. Trukhanov V.A., Bruevich V.V., Paraschuk D.Yu. Influence of doping on performance of organic solar cells. // E-MRS 2011 Spring Meeting and Bilateral Energy Conference, 9-13 May 2011, Nice, France.

11. Trukhanov V.A., Bruevich V.V., Paraschuk D.Yu. Modeling of doped organic solar cells. // 24th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion (QUANTSOL 2012 Winter workshop), Bad Gastein, Austria, March 11-16, 2012.

12. Trukhanov V.A., Bruevich V.V., Paraschuk D.Yu. Doped organic solar cells: numerical modeling. // 5th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE12) 2-5 July 2012, Thessaloniki, Greece

13. Trukhanov V.A., Bruevich V.V., and Paraschuk D.Yu. How high can fill factor be in organic solar cells? // 25th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion - (QUANTSOL 2013), March 3-7, 2013, Bad Gastein, Austria.

14. Труханов В.А. Превышение фактора заполнения вольтамперных характеристик органических солнечных фотоэлементов предела Шокли-Квайссера. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013», 8 — 13 апреля 2013 года, Москва, Россия.

15. Trukhanov V.A., Bruevich V.V., Paraschuk D.Yu. Fill factor of organic solar cells can exceed the Shockley-Queisser limit. // The International Conference on Coherent and Nonlinear Optics / The Lasers, Applications, and Technologies (ICONO/LAT 2013), June 18-22, 2013, Moscow, Russia.

16. Trukhanov V.A., Bruevich V.V., Paraschuk D.Yu. The fill factor dependence on doping for bilayer organic solar cells. // International Conference on Synthetic Metals ICSM 2014, 30 June – 5 July, 2014, Turku, Finland.

17. Trukhanov V.A., Bruevich V.V., Paraschuk D.Yu. Field-dependent charge recombination in organic solar cells leads to fill factor exceeding the Shockley-Queisser limit. // International Fall School on Organic Electronics (IFSOE 2014), September 21 – 26, 2014, Moscow Region, Russia.

Труханов Василий Андреевич
Влияние легирования и молекулярной структуры компонентов активного слоя на
эффективность органических солнечных фотоэлементов
Формат 60×90/16 Тираж 100 экз.
Подписано в печать 16.10.2015. Заказ № ____
Типография ООО «Генезис» 8 (495) 434-83-55
119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86