

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В.ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

ТРУХАНОВ ВАСИЛИЙ АНДРЕЕВИЧ

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

(01.04.07 – физика конденсированного состояния)

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
проф. Д.Ю. Парашук

Москва — 2015 г.

Содержание

Содержание	2
Список сокращений	4
Введение	5
Цель работы.....	8
Задачи работы	8
Защищаемые положения	9
Научная новизна	9
Структура и объём работы.....	10
Апробация работы	11
Личный вклад	12
ГЛАВА 1. Органические солнечные фотоэлементы и пути повышения их эффективности (обзор литературы).....	13
1.1. Органические полупроводники.....	13
1.2. Принцип работы органических солнечных фотоэлементов.....	15
1.3. Обзор моделей органических солнечных фотоэлементов.....	22
1.4. Факторы, влияющие на эффективность органических солнечных фотоэлементов	36
1.5. Легирование органических полупроводников.....	38
1.6. Донорные компоненты активного слоя.....	41
1.5. Акцепторные компоненты активного слоя	46
ГЛАВА 2. Экспериментальные методы	51
2.1. Используемые материалы	51
2.2. Изготовление образцов органических солнечных фотоэлементов	53
2.3. Измерение фотоэлектрических характеристик.....	56

2.4. Атомно-силовая микроскопия.....	58
2.5. Импеданс-спектроскопия.....	59
ГЛАВА 3. Влияние легирования на характеристики органических солнечных фотоэлементов	61
3.1. Численное моделирование.....	61
3.2. Численное исследование возможности повышения эффективности за счёт легирования.....	72
3.3. Исследование фактора заполнения вольтамперных характеристик двухслойных органических солнечных фотоэлементов.....	99
3.4. Экспериментальное определение концентрации легирующих примесей в поли(3-гексилтиофене)	115
ГЛАВА 4. Влияние молекулярной структуры компонент активного слоя на параметры органических солнечных фотоэлементов.....	120
4.1. Донорные компоненты активного слоя – новые узкозонные сопряжённые полимеры.....	120
4.2. Акцепторные компоненты активного слоя – новые производные фуллеренов	128
Заключение.....	136
Благодарности	139
Литература.....	140

Список сокращений

СФ – солнечный фотоэлемент

ВАХ – вольтамперная характеристика

КПД – коэффициент полезного действия

ВКЭ – внешняя квантовая эффективность

ФЗ – фактор заполнения

РЗНТ – poly-3-hexyl thiophene, поли-3-гексилтиофен

РСВМ – фенил-С₆₁-бутановой кислоты метиловый эфир

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

АСМ – атомно-силовой микроскоп / атомно-силовая микроскопия

ШК – (предел) Шокли-Квайссера

БДТ – бензодитиофен

ИФ – индолиноно-фуллерен

Введение

В настоящее время наблюдается существенный рост доли солнечной электроэнергетики в мировом производстве электроэнергии. В качестве устройств, преобразующих энергию солнечного излучения в электрическую, обычно применяются полупроводниковые солнечные фотоэлементы (СФ). Производство неорганических солнечных фотоэлементов, таких как традиционные кремниевые СФ и СФ на основе наногетероструктур, является развитой технологией. Максимальная эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую (КПД) лучших образцов этих устройств составляет около 24.7% для СФ на основе кристаллического кремния [1] и более 42.3% для некоторых многослойных СФ с использованием концентраторов солнечного излучения [2].

Солнечные фотоэлементы на основе кремния доминируют на рынке солнечной фотовольтаики [3]. Однако производственные процессы являются сложными и включают большое число стадий, что делает неорганические солнечные батареи дорогими, а производимая ими энергия неконкурентоспособна по сравнению с традиционными источниками электроэнергии, такими как уголь, природный газ, гидроэлектроэнергия и др.

Данные недостатки кремниевых и других неорганических СФ и довольно ограниченная их способность производить рентабельную электроэнергию подталкивают многих исследователей к изучению альтернативных материалов для преобразователей солнечной энергии. Одними из наиболее многообещающих материалов являются органические полупроводники – полимеры или низкомолекулярные соединения, содержащие сопряжённые цепи атомов углерода. Органические СФ основаны на тонких плёнках органических полупроводников, которые могут быть легко изготовлены с помощью простых и малозатратных технологий, например методом рулонной печати. Свойства, присущие органическим СФ [4], позволяют их использовать везде, где требуется механическая гибкость, малый вес и большая площадь [5, 6].

Однако эффективность преобразования энергии органических солнечных фотоэлементов на данный момент невысока: КПД лучших лабораторных образцов составляет не более 12% [7]. Наиболее эффективные органические фотоэлементы основаны на гетеропереходе II типа, когда активный слой состоит из двух органических полупроводников с различными значениями электронного средства – донора электронов и акцептора электронов. Гетеропереход необходим для разделения экситонов, которые образуются при поглощении фотонов в органических полупроводниках. 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 последние годы повышение КПД разрабатываемых органических СФ во многом было связано с разработкой новых органических полупроводников. В качестве донорных материалов выступают различные π -сопряжённые низкомолекулярные соединения и полимеры, а в качестве акцепторов главным образом производные фуллеренов. Для понимания путей повышения эффективности необходимо установить, какие свойства органических полупроводников влияют на процессы преобразования энергии в органических СФ и как эти свойства связаны с молекулярной структурой данных соединений.

Одним из подходов к повышению эффективности органических СФ является разработка новых сопряжённых полимеров и низкомолекулярных соединений, содержащих как донорные, так и акцепторные части в своей молекулярной структуре. Введение акцепторных групп в структуру донорных органических полупроводников позволяет снизить ширину запрещённой зоны, что приводит к смещению спектра поглощения полупроводника в длинноволновую область и большему перекрытию со спектром солнечного излучения. В результате КПД СФ на основе таких соединений может быть повышен [8]. Примером таких соединений могут быть сопряжённые сополимеры, мономерное звено которых содержит донорный и акцепторный фрагменты. Среди наиболее перспективных донорно-акцепторных полимеров являются полимеры, содержащие бензодитиофен в качестве донорного фрагмента [9, 10]. Донорно-акцепторные соединения применяются как донорные компоненты

активного слоя, тогда как в качестве акцепторных компонентов используются небольшое число производных фуллеренов, в частности фенил- C_{61} -бутановой кислоты метиловый эфир (Phenyl- C_{61} -Butyric Methyl ester, РСВМ). Такие производные фуллеренов являются оптимальными компонентами активного слоя для получения высокого КПД, однако это не так с точки зрения стоимости, так как их синтез из чистого фуллерена требует применения высоких температур, состоит из многих стадий и выход синтеза невысок. Поэтому актуальна разработка новых производных фуллерена, которые бы также обеспечивали высокий КПД и стоимость их производства была бы невелика. Такими производными фуллеренов могут стать индолинон-замещённые фуллерены [11]. Для достижения максимального КПД для СФ на основе новых органических полупроводников, как донорных, так и акцепторных, необходимо знать основные закономерности влияния на фотоэлектрические параметры СФ молекулярной структуры таких полупроводников, например, типа акцепторного фрагмента в сополимере, длины цепи алкильных заместителей, и др.

Другим подходом к повышению эффективности органических СФ может стать легирование. Современные достижения в области полупроводниковой индустрии во многом связаны с реализацией управляемого легирования неорганических полупроводников, так, например, успехи кремниевой электроники во многом связаны с разработкой методов легирования кремния. Под легирующими примесями подразумеваются примесные атомы либо молекулы, отдающие электроны в зону проводимости (*n*-тип легирования), либо дырки в валентную зону полупроводника (*p*-тип легирования). Известно, что органические полупроводники, в частности сопряженные полимеры, обычно содержат легирующие примеси [12-15]. Например, широко исследуемый полимер органической электроники — поли(3-гексилтиофен) — *p*-легирован кислородом [13-15]. При этом легирующие примеси можно направленно вводить в ходе приготовления пленок [16-21]. Однако влияние легирования на КПД органических солнечных элементов мало изучено.

В рамках данной работы было проведено численное исследование влияния легирования органических полупроводников на эффективность органических

солнечных фотоэлементов, а также изучены некоторые экспериментальные закономерности связи рабочих характеристик органических СФ с молекулярной структурой новых полупроводниковых сополимеров на основе бензодитиофена и индолинон-содержащих производных фуллерена.

Цель работы

Данная работа посвящена определению зависимости эффективности органических солнечных фотоэлементов от концентрации легирующих примесей в активном слое, а также исследованию влияния молекулярной структуры компонентов активного слоя органических солнечных фотоэлементов на их эффективность.

Задачи работы

Для достижения поставленных целей решались 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 описанных выше 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.

Защищаемые положения

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.

Научная новизна

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 фотоэлементов как с планарным, так и с объёмным гетеропереходом. Впервые показано, что фактор заполнения органических солнечных фотоэлементов может превышать теоретический предел для неорганических солнечных фотоэлементов благодаря наличию зависящей от напряжённости электрического поля рекомбинации свободных носителей на границе донорного и акцепторного слоёв. Впервые созданы образцы органических солнечных фотоэлементов с новыми бензодитиофен-содержащими узкозонными полимерами и органических СФ на основе индолинон-содержащих производных фуллерена и исследованы их свойства.

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.

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

В ГЛАВЕ 1 дан литературный обзор, в котором описано устройство основных типов органических солнечных фотоэлементов, рассмотрены различные численные модели органических фотоэлементов, обсуждается легирование органических полупроводников, и рассмотрены возможности повышения КПД органических солнечных фотоэлементов за счёт разработки новых компонентов активного слоя.

В ГЛАВЕ 2 приведены использованные в работе экспериментальные методы изготовления и измерения основных характеристик образцов органических солнечных фотоэлементов. Также описаны материалы, использованные для изготовления образцов органических солнечных фотоэлементов.

ГЛАВА 3 посвящена численному исследованию влияния легирующих примесей на эффективность органических фотоэлементов. Также в ГЛАВЕ 3 приведено обоснование факта превышения фактором заполнения органических солнечных фотоэлементов предела Шокли-Квайссера.

ГЛАВА 4 посвящена исследованию свойств органических солнечных фотоэлементов на основе новых узкозонных бензодитиофен-содержащих сопряжённых полимеров и индолинон-содержащих производных фуллеренов.

В ЗАКЛЮЧЕНИИ сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

Апробация работы

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

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2010» (Москва, 12 – 15 апреля 2010) [22]

Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике ICONO/LAT 2010 (Россия, Казань, 23 – 26 августа 2010) [23]

Весенняя конференция Европейского общества исследования материалов E-MRS 2011 (Франция, Ницца, 9 – 13 мая 2011) [24]

24-й Семинар по преобразованию солнечной энергии QUANTSOL 2012 (Австрия, Бадгастайн, 11 – 16 марта 2012) [25]

5-й Международный симпозиум по гибкой органической электронике ISFOE12 (Греция, Салоники, 2 – 5 июля 2012) [26]

25-й Семинар по преобразованию солнечной энергии QUANTSOL 2013 (Австрия, Бадгастайн, 3 – 7 марта 2013) [27]

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2013» (Москва, 8 – 13 апреля 2013) [28]

Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике ICONO/LAT 2013 (Россия, Москва, 18 – 22 июня 2013) [29]

Международная конференция по синтетическим металлам ICSM 2014 (Финляндия, Турку, 30 июня – 5 июля 2014) [30, 31]

Международная школа-конференция по органической электронике IFSOE 2014 (Россия, Московская область, 21 – 26 сентября 2014) [32]

По теме диссертации опубликовано 7 работ в ведущих российских и зарубежных реферируемых журналах Physical Review B [33], Beilstein Journal of Organic Chemistry [34], Solar Energy Materials and Solar Cells [35], Scientific Reports [36] и Высокомолекулярные соединения [37-39].

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.

ГЛАВА 1. Органические солнечные фотоэлементы и пути повышения их эффективности (обзор литературы)

1.1. Органические полупроводники

Электронные свойства органических полупроводников обусловлены наличием сопряжённых π -электронов. Типичными органическими полупроводниками являются сопряжённые полимеры. В сопряжённых полимерах, например полиацетилене, имеются чередующиеся одинарные и двойные углерод-углеродные связи (Рис. 1).

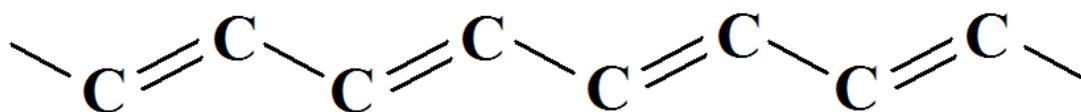


Рис. 1. Чередующиеся двойные и одинарные связи в цепи полиацетилена.

Атом углерода имеет четыре валентных электрона, каждый из которых участвует в образовании связи с другим атомом. В сопряжённом полимере каждый атом углерода образует две σ -связи с соседними атомами, при этом каждая σ -связь образуется перекрытием sp^2 -гибридизованных электронных орбиталей, и ещё одну σ -связь с атомом водорода либо заместителем. Таким образом, три из четырёх электронов оказываются задействованными в образовании σ -связей. Оставшийся один электрон остаётся на p -орбитали, которая, перекрываясь с p -орбиталями соседних атомов, образует π -связи. Взаимное перекрытие этих p -орбиталей приводит к тому, что π -электроны оказываются делокализованными по цепи сопряжённого полимера [40].

Спектр энергетических состояний π -электронов состоит из заполненных и незаполненных электронами уровней. Энергетические уровни в органических полупроводниках также называют молекулярными орбиталями. Высшая заполненная молекулярная орбиталь (ВЗМО) и низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) разделены запрещенной зоной. Ширина запрещённой зоны органических полупроводников лежит в диапазоне от 1 до 4 эВ. Система π -электронов отвечает за такие процессы в сопряжённых полимерах как поглощение и испускание света,

генерацию и транспорт носителей заряда и пр. При моделировании этих процессов органические полупроводники рассматривают как неорганические, энергетические зоны которых показаны на Рис. 2. При этом ВЗМО ставится в соответствие верхний край валентной зоны E_v , а НСМО – нижний край зоны проводимости E_c [41].

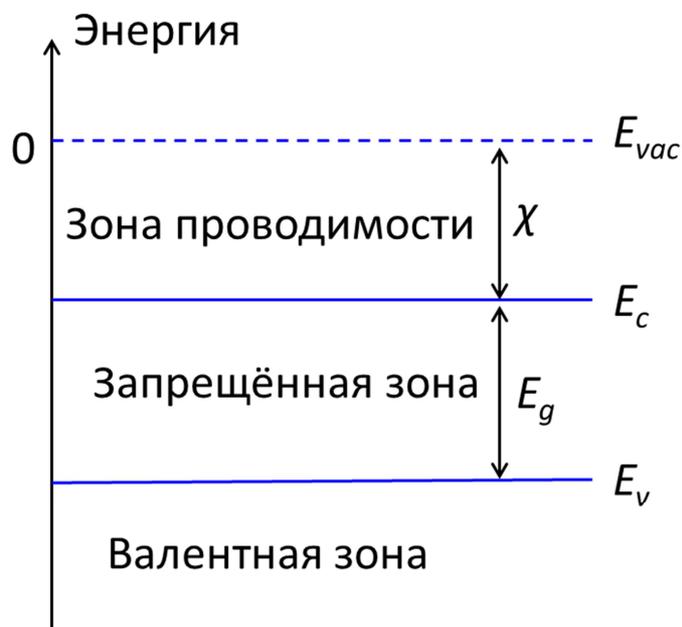


Рис. 2. Энергетические зоны полупроводника. E_{vac} – вакуумный уровень, χ – электронное сродство, E_c – нижний край зоны проводимости, E_g – ширина запрещённой зоны, E_v – верхний край валентной зоны.

Органические полупроводники во многом похожи на неорганические. Но есть и отличия. Одно из таких отличий заключается в том, что поглощение квантов света в органическом полупроводнике приводит к появлению связанных состояний электрона и дырки – экситонов – с энергией связи в диапазоне от 0,05 эВ до >1 эВ [42], что существенно больше тепловой энергии kT . Поэтому вероятность тепловой диссоциации экситонов мала. В неорганических полупроводниках экситоны, как правило, имеют энергию связи меньше или порядка kT , поэтому при фотовозбуждении образуются свободные электроны и дырки.

Другое отличие от неорганических полупроводников заключается в различных механизмах проводимости и значениях подвижности носителей заряда. Для большинства неорганических полупроводников дрейфовая подвижность электронов и дырок лежит в диапазоне от 0,01 до 10 $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [43]. В органических

полупроводниках часто имеет место проводимость прыжкового типа, то есть транспорт носителей заряда осуществляется посредством прыжков между локализованными энергетическими состояниями ближайших молекул [44]. Дрейфовая подвижность носителей заряда в этих веществах мала и имеет порядок $10^{11} - 10^{-7} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [45, 46].

1.2. Принцип работы органических солнечных фотоэлементов

Традиционный органический фотоэлемент состоит из активного слоя, размещённого между двумя электродами (см. Рис. 3) с различными значениями работы выхода, один из которых должен быть прозрачным, чтобы позволить поступающим фотонам достигнуть активного слоя. Активный слой может представлять собой один слой органического материала, либо двухслойную (или многослойную) структуру, или смесь двух (или более) компонентов. При поглощении света в активном слое образуются носители заряда. Благодаря электрическому полю, возникающему из-за различных работ выхода электродов (анода и катода), эти заряды транспортируются и уходят во внешний контур. Таким образом органический солнечный фотоэлемент преобразует свет в электричество.

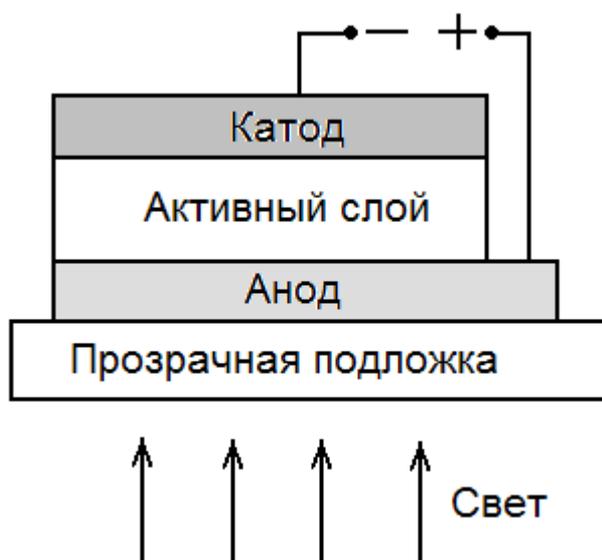


Рис. 3. Схема солнечного фотоэлемента.

В первых органических солнечных фотоэлементах в качестве активного слоя использовалась плёнка сопряжённого полимера, однако КПД таких элементов не превышал 0.1% [47]. Это было обусловлено, прежде всего, тем, что в таких элементах была низкая эффективность диссоциации экситонов, образовавшихся при поглощении квантов света. Позже было предложено использовать в качестве активного слоя два слоя вещества: электронный донор (вещество с меньшим электронным сродством) и электронный акцептор (вещество с большим электронным сродством) [4]. Это позволило получить более высокие КПД (около 1% [4]), потому что при контакте донорного и акцепторного материалов с различными значениями электронного сродства χ и потенциалов ионизации образуется гетеропереход, который способствует эффективному разделению экситонов на свободные электроны и дырки.

1.2.1. Солнечные фотоэлементы с планарным гетеропереходом

Активный слой солнечных фотоэлементов с планарным гетеропереходом состоит из двух соприкасающихся слоёв донорного и акцепторного материалов (Рис. 4) [4].



Рис. 4. Схема двухслойного органического фотоэлемента. Активный слой содержит два параллельных слоя донорного и акцепторного материала.

Энергетическая диаграмма такого двухслойного фотоэлемента схематически изображена на Рис. 5.

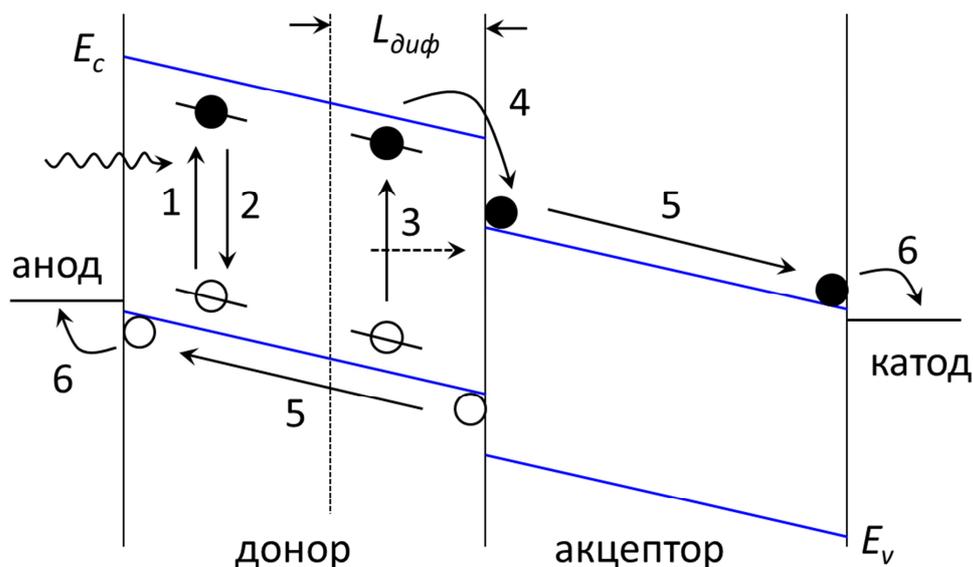


Рис. 5. Энергетическая диаграмма фотоэлемента на основе планарного гетероперехода (схематически). Схематически показаны процессы, происходящие при поглощении света. $L_{диф}$ – длина диффузии экситона.

Преобразование света в электричество в органических солнечных фотоэлементах с гетеропереходом принято представлять как следующий многоступенчатый процесс. Фотоны, которые поглощаются в активном слое, возбуждают молекулы донора (1), что приводит к возникновению экситонов. Акцепторная фаза также может поглощать свет, и все процессы будут аналогичными случаю поглощения в донорной фазе, поэтому далее для простоты рассмотрен случай поглощения в доноре. После поглощения света происходит диффузия экситонов (3). Если они достигают границы донора и акцептора, то происходит перенос электрона с донора на акцептор (4), потому что акцептор имеет большее электронное сродство. На ВЗМО донора остаётся дырка. Но электрон и дырка по-прежнему остаются связанными кулоновским взаимодействием [48, 49]. Эта связанная электронно-дырочная пара расщепляется на свободные электрон и дырку под действием электрического поля, созданного за счёт использования электродов с различными значениями работы выхода. Свободные электроны и дырки направляются электрическим полем к катоду или аноду (5), после чего они собираются на электродах (6) и дают вклад в фототок. Однако если экситоны возникают далеко от гетероперехода, то они рекомбинируют (2). Поэтому те экситоны, которые дают

вклад в генерацию свободных зарядов, формируются в области, расположенной в пределах длины диффузии L_{diff} (определяемой временем жизни экситона) от гетероперехода. Так как длины диффузии L_{diff} экситонов во многих органических материалах порядка 10 нм [50, 51], что намного меньше, чем длина поглощения плёнки (около 100 нм), то это ограничивает толщину полезного слоя солнечного фотоэлемента на основе таких полупроводников. Тем не менее, КПД образцов двухслойных органических СФ с планарным гетеропереходом на основе некоторых органических полупроводников с большой длиной диффузии экситонов достигает более 6% [52].

1.2.2. Солнечные фотоэлементы с объёмным гетеропереходом

Для увеличения эффективности преобразования света в электричество органическими СФ на основе веществ с малой длиной диффузии экситонов в середине 1990-х годов был предложен объёмный гетеропереход (Рис. 6), представляющий собой смесь донорного и акцепторного материалов [53].



Рис. 6. Фотоэлемент с объёмным гетеропереходом. Активный слой представляет собой взаимопроникающую сеть фаз донора и акцептора.

Если характерные линейные размеры фаз компонентов смеси меньше длины диффузии экситонов, то процессы рекомбинации экситонов (2) значительно уменьшаются, так как вблизи каждого возникающего экситона есть донорно-акцепторный переход, где имеет место диссоциация экситона (4). Следовательно, генерация зарядов имеет место всюду в активном слое [54], как схематично представлено на Рис. 7.

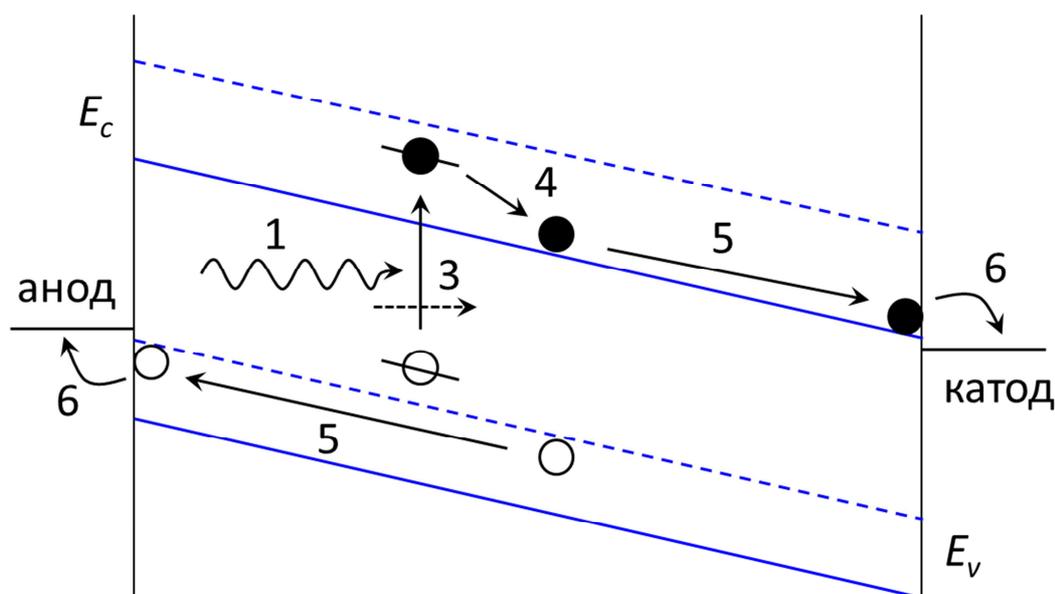


Рис. 7. Энергетическая диаграмма фотоэлемента на основе объёмного гетероперехода. Штриховые линии – НСМО и ВЗМО донора, сплошные линии – НСМО и ВЗМО акцептора.

При условии, что существуют непрерывные пути в каждом материале от гетероперехода до соответствующего электрода, эффективность процесса преобразования фотонов в свободные носители заряда значительно увеличивается. В настоящее время, концепция объёмного гетероперехода является наиболее исследуемой в области фотоэлементов на основе сопряженных полимеров и низкомолекулярных органических полупроводников [55]. Использование объёмного гетероперехода позволило получить коэффициент полезного действия органических солнечных фотоэлементов более 10% [56]. Наиболее исследованными на данный момент являются полимер-фуллереновые фотоэлементы, в которых в качестве донора используется сопряжённый полимер поли-3-гексилтиофен (РЗНТ), а в качестве акцептора – растворимое производное фуллерена РСВМ. Структурные формулы РЗНТ и РСВМ приведены на Рис. 8.

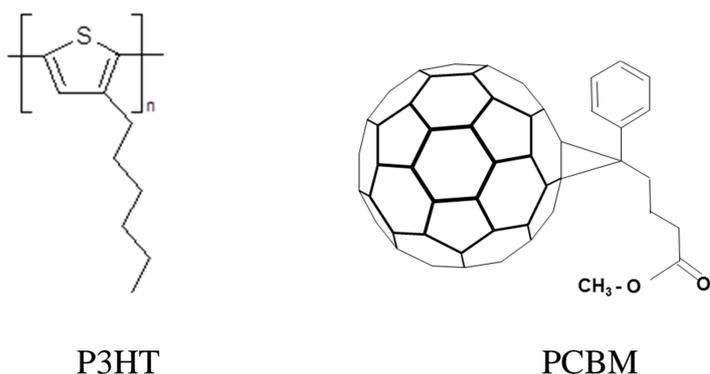


Рис. 8. Структурные формулы компонентов активного слоя P3HT и PCBM.

1.2.3. Вольтамперные характеристики солнечных фотоэлементов и их связь с КПД

Чтобы исследовать фотоэлектрические свойства органических солнечных фотоэлементов, рассматривают их вольтамперные характеристики (ВАХ) – зависимости плотности тока от напряжения на электродах фотоэлемента в темноте и при освещении. На Рис. 9 показана типичная зависимость плотности тока J от напряжения V для солнечного фотоэлемента в темноте (штриховая линия) и при освещении (сплошная линия).

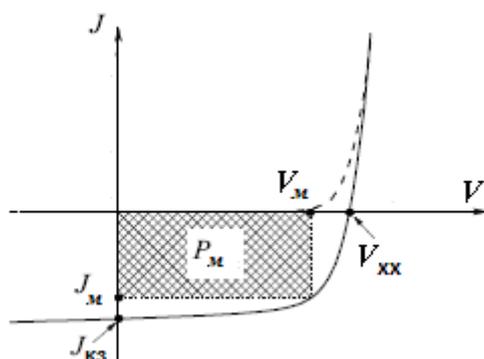


Рис. 9. Типичная вольтамперная характеристика солнечного фотоэлемента в темноте (штриховая линия) и при освещении (сплошная линия). Показаны плотность тока короткого замыкания $J_{кз}$ и напряжение холостого хода $V_{хх}$. Максимальная выходная мощность пропорциональна произведению $J_m \times V_m$.

Когда солнечный фотоэлемент освещается, ВАХ меняет свой вид и не проходит через начало координат. Напряжение холостого хода (напряжение разомкнутой цепи) $V_{хх}$ соответствует напряжению, при котором плотность тока при освещении равна

нулю. Ток, который может пройти через солнечный фотоэлемент при нулевом напряжении, называют током короткого замыкания $I_{кз}$. $I_{кз} = J_{кз} \times S$, где $J_{кз}$ – плотность тока короткого замыкания, а S – площадь освещаемой области фотоэлемента. Точка максимума получаемой выходной мощности P_m расположена в четвёртом квадранте вольтамперной характеристики. В этой точке произведение плотности тока J на напряжение V достигает максимального значения ($J_m \times V_m$; как показано на Рис. 9). Максимальная выходная мощность P_m будет больше, если вольтамперная характеристика в четвёртом квадранте будет по форме близка к прямоугольнику с площадью $J_{кз} \times V_{xx}$. Отношение между $J_m \times V_m$ и произведением $J_{кз} \times V_{xx}$ называется фактором заполнения FF :

$$FF = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{кз} \cdot V_{xx}}, \quad (1.1)$$

таким образом $P_m = I_{кз} \cdot V_{xx} \cdot FF$. Эффективность преобразования мощности солнечного фотоэлемента (КПД) η есть отношение между максимальной выходной мощностью P_m и мощностью падающего света $P_{свет}$:

$$\eta \equiv \frac{P_m}{P_{свет}} = \frac{I_{кз} \cdot V_{xx} \cdot FF}{P_{свет}}. \quad (1.2)$$

Так как P_m зависит от длины волны излучения и других параметров, КПД η должен измеряться при некоторых стандартных условиях. Обычно используют излучение с интенсивностью $P_{свет} = 1000 \text{ Вт/м}^2$ и спектром AM1.5G, который соответствует спектру солнечного излучения, прошедшего через полторы толщины атмосферы (то есть косинус угла падения равен 1/1.5); «G» («Global») означает добавку спектра рассеянного атмосферой света. Как следует из формулы (1.2), для того, чтобы увеличить η , при одной и той же мощности падающего света $P_{свет}$, нужно увеличить $J_{кз}$, V_{xx} , либо FF (или все вместе). В органических СФ с объёмным гетеропереходом величины $J_{кз}$, V_{xx} и FF зависят от многих параметров, среди которых интенсивность света, температура [4], состав, соотношение компонентов и толщина активного слоя [57], свойства используемых электродов [58].

Ещё одной важной характеристикой органических СФ является спектр внешней квантовой эффективности (ВКЭ). ВКЭ это отношение плотности тока короткого замыкания $J_{КЗ}$ к плотности потока падающих фотонов $J_{фотон}$ на определённой длине волны λ :

$$ВКЭ(\lambda) = \frac{J_{КЗ}(\lambda)}{eJ_{фотон}(\lambda)} \cdot 100\%, \quad (1.3)$$

где $e=1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона. Спектры ВКЭ дают информацию об эффективности преобразования на различных длинах волн, также из этих спектров можно оценить вклады в фототок каждого из компонентов активного слоя (представив спектр ВКЭ как суперпозицию спектров поглощения каждого компонента).

1.3. Обзор моделей органических солнечных фотоэлементов

1.3.1. Первые попытки моделирования органических солнечных фотоэлементов

Первые попытки моделирования вольтамперных характеристик органических солнечных фотоэлементов были основаны на феноменологическом применении моделей, развитых для неорганических солнечных фотоэлементов, таких как модель *p-n*-перехода [59, 60].

Для того чтобы улучшить соответствие модели *p-n*-перехода с экспериментально измеряемыми ВАХ органических СФ, вводится эквивалентный контур (Рис. 10). В этой модели активный слой фотоэлемента заменяется идеальным диодом с параллельным и последовательным сопротивлениями. Последовательное сопротивление R_{noc} моделирует омические потери на электродах и в активном слое, а параллельное R_{nap} учитывает токи утечки через фотоэлемент. Вольтамперная характеристика идеального диода определяется формулой Шокли [61]. Полная плотность тока J через фотоэлемент описывается уравнением

$$J - J_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{e(V - J \cdot R_{noc})}{n_{ud}kT}\right) - 1 \right] - \frac{V - J \cdot R_{noc}}{R_{nap}} + J_{\phi} = 0, \quad (1.4)$$

где J_ϕ – фототок, J_0 – ток насыщения, e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – температура, V – внешнее напряжение, $n_{ид}$ – фактор идеальности диода.

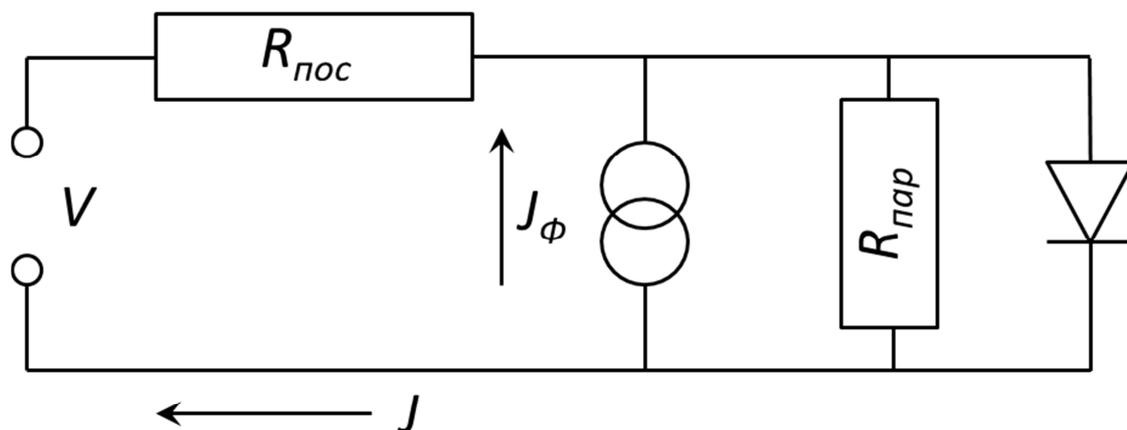


Рис. 10. Эквивалентный контур органического солнечного фотоэлемента.

Однако благодаря различным механизмам генерации, транспорта и рекомбинации зарядов в органических и неорганических полупроводниках, классическая модель p - n -перехода плохо применима для описания фототока органических фотоэлементов, в частности она неправильно предсказывает зависимость напряжения холостого хода от интенсивности света [62]. Для органических солнечных фотоэлементов с объёмным гетеропереходом альтернативный подход состоит в использовании концепции «металл-полупроводник-металл» [41], когда активный слой, состоящий из смеси донора и акцептора, рассматривается как один полупроводник, обладающий свойствами как донора, так и акцептора. В частности полагается, что нижний край зоны проводимости модельного полупроводника определяется НСМО акцептора, а верхний край валентной зоны – ВЗМО донора [63]. Применимость этого подхода была продемонстрирована в работах, рассмотренных ниже.

1.3.2. Основные уравнения, описывающие процессы в полупроводниках

Далее рассмотрены основные уравнения, описывающие процессы в полупроводниках, которые используются при моделировании органических солнечных фотоэлементов. Данные уравнения, а именно, уравнения для плотностей токов электронов и дырок, уравнения непрерывности и уравнение Пуассона для

электрического поля, приведены для одномерного и стационарного случая. Также рассмотрены граничные условия на контактах полупроводника с электродами и приведена краевая задача для структуры металл-полупроводник-металл, используемой при моделировании органических солнечных элементов.

Концентрации электронов и дырок в зонах. В полупроводнике есть два типа свободных носителей заряда – электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне. При термодинамическом равновесии в приближении невырожденности полупроводника (т.е. справедливо распределение Больцмана) имеют место следующие выражения для концентраций электронов n и дырок p :

$$n = N_c \exp\left(e \frac{F - E_c}{kT}\right), p = N_v \exp\left(e \frac{E_v - F}{kT}\right), \quad (1.5)$$

где F – электрохимический потенциал, или уровень Ферми в эВ, E_c – нижний край зоны проводимости в эВ, E_v – верхний край валентной зоны, $e=1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона, $k=1.38 \cdot 10^{-19}$ Дж/К – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура в К. Предэкспонентные коэффициенты N_c и N_v – эффективные плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне соответственно.

В термодинамически неравновесном состоянии (например, при освещении полупроводника) уже не существует единого уровня Ферми для всей системы и поэтому приведённые выше выражения для концентраций электронов и дырок уже несправедливы. Однако можно обобщить эти соотношения на неравновесные состояния, если вместо уровня Ферми ввести новые величины – квазиуровни Ферми: F_n – квазиуровень Ферми для электронов, F_p – для дырок:

$$n = N_c \exp\left(e \frac{F_n - E_c}{kT}\right), p = N_v \exp\left(e \frac{E_v - F_p}{kT}\right). \quad (1.6)$$

Введение квазиуровней Ферми предполагает, что времена внутризонной релаксации импульса и энергии для электронов и дырок намного меньше времени их существования в зонах. В этом случае можно считать, что в электронном и дырочном газах по отдельности устанавливается равновесное фермиевское распределение. Однако равновесия электронного и дырочного газов как единой системы при этом

может не быть, что и учитывается введением различных квазиуровней Ферми для дырок и электронов [64].

Плотность тока. Соотношения Эйнштейна. Если концентрация носителей заряда изменяется в пространстве, то плотность тока определяется не только дрейфом частиц в электрическом поле E , но и их диффузией. Если коэффициент диффузии электронов есть D_n , то плотность тока электронов равна [64]:

$$j_n = j_{др} + j_{диф} = en\mu_n E + eD_n \frac{dn}{dx}. \quad (1.7)$$

Здесь μ_n – абсолютная величина подвижности электронов, а ток диффузии записан со знаком «+», так как для отрицательных частиц направление потока диффузии противоположно направлению тока.

Аналогично, для плотности тока дырок имеем

$$j_p = en\mu_p E - eD_p \frac{dp}{dx}. \quad (1.8)$$

Общая плотность тока равна $j = j_p + j_n$.

Подвижность и коэффициент диффузии не являются независимыми друг от друга величинами. Действительно, для данного типа частиц с заданной эффективной массой подвижность зависит только от среднего времени свободного пробега. Но и коэффициент диффузии частиц определяется той же самой величиной. Поэтому между обеими величинами существует связь. Она особенно проста для случая, когда электронный или, соответственно, дырочный газы можно считать невырожденными (т.е. справедливо распределение Больцмана) [65]:

$$D_n = \frac{\mu_n kT}{e}, \quad D_p = \frac{\mu_p kT}{e}. \quad (1.9)$$

Данные соотношения называются соотношениями Эйнштейна. Следует отметить, что при высоких концентрациях носителей, когда электронный или дырочный газы вырождаются, коэффициенты диффузии будут отличаться от определяемых выражениями (1.9) [66]. Однако в настоящей работе рассматриваются случаи

невырожденных газов, когда квазиуровни Ферми лежат в запрещенной зоне на глубине, большей нескольких kT .

Уравнения непрерывности. Генерация и рекомбинация носителей заряда. Уравнения непрерывности описывают закон сохранения заряда с учётом генерации и рекомбинации носителей заряда и имеют вид [64, 67]:

$$-\frac{1}{e} \frac{dj_n}{dx} = G - R, \quad \frac{1}{e} \frac{dj_p}{dx} = G - R, \quad (1.10)$$

где G – скорость генерации свободных электронов и дырок [$\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$], а R – скорость рекомбинации электронов и дырок. Скорость генерации свободных носителей заряда связана с интенсивностью поглощённого светового излучения.

Для случая бимолекулярной рекомбинации, то есть когда свободный электрон из зоны проводимости рекомбинирует с дыркой в валентной зоне, её скорость равна:

$$R = \alpha(np - n_0p_0), \quad (1.11)$$

где n_0, p_0 – равновесные значения концентраций, а слагаемое n_0p_0 учитывает тепловую

генерацию электронно-дырочных пар: $n_0p_0 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$, константа

бимолекулярной рекомбинации α может быть оценена по формуле Ланжевена [68, 69]:

$$\alpha = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} (\mu_n + \mu_p), \quad (1.12)$$

где ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость (для органических полупроводников $\epsilon \approx 3 - 4$), $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная.

Уравнение Пуассона. Уравнение Пуассона описывает изменение потенциала ϕ и электрического поля E под действием электрического заряда ρ :

$$-\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{dE}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}, \quad (1.13)$$

где ρ – плотность электрического заряда, которая в собственном полупроводнике равна:

$$\rho = e(p - n), \quad (1.14)$$

Поэтому окончательно получаем уравнение Пуассона в виде:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0}(n - p). \quad (1.15)$$

Система уравнений и граничные условия. Для неизвестных функций – электрического потенциала, концентраций и плотностей токов электронов – система уравнений будет иметь вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0}(n - p) \\ -\frac{1}{e} \frac{dj_n}{dx} = U \\ \frac{1}{e} \frac{dj_p}{dx} = U \\ j_n = -en\mu_n \frac{d\varphi}{dx} + \mu_n kT \frac{dn}{dx} \\ j_p = -ep\mu_p \frac{d\varphi}{dx} - \mu_p kT \frac{dp}{dx} \end{array} \right. \quad (1.16)$$

3Для общности здесь через U обозначена скорость изменения концентрации носителей заряда, равная разности скоростей генерации и рекомбинации: $U=G-R$ (для различных моделей U может иметь разный вид).

Потенциал φ определён с точностью до константы, поэтому для определённости будем отсчитывать потенциал от вакуумного уровня в точке $x=0$. Тогда вакуумный уровень $E_{vac} = \varphi$, нижний край зоны проводимости $E_c = \varphi - \chi$, верхний край валентной зоны $E_v = \varphi - \chi - E_g$ (см. Рис. 2).

Рассмотрим граничные условия в случае контакта полупроводника и металла. Будем предполагать непрерывность потенциала (это означает отсутствие поверхностных зарядов), а также непрерывность уровней Ферми в металле и квазиуровней Ферми в полупроводнике. Тогда для слоя полупроводника толщины L , находящегося между двумя электродами с разностью потенциалов V (Рис. 11), граничные условия для потенциала и концентраций (исходя из (1.6)) будут иметь вид:

$$\varphi(0) = 0, \quad \varphi(L) = \Phi_2 - \Phi_1 + V, \quad (1.17a)$$

$$n(0) = N_c \exp\left(e \frac{\chi - \Phi_1}{kT}\right), \quad n(L) = N_c \exp\left(e \frac{\chi - \Phi_2}{kT}\right), \quad (1.17б)$$

$$p(0) = N_v \exp\left(e \frac{\Phi_1 - \chi - E_g}{kT}\right), \quad p(L) = N_v \exp\left(e \frac{\Phi_2 - \chi - E_g}{kT}\right). \quad (1.17в)$$

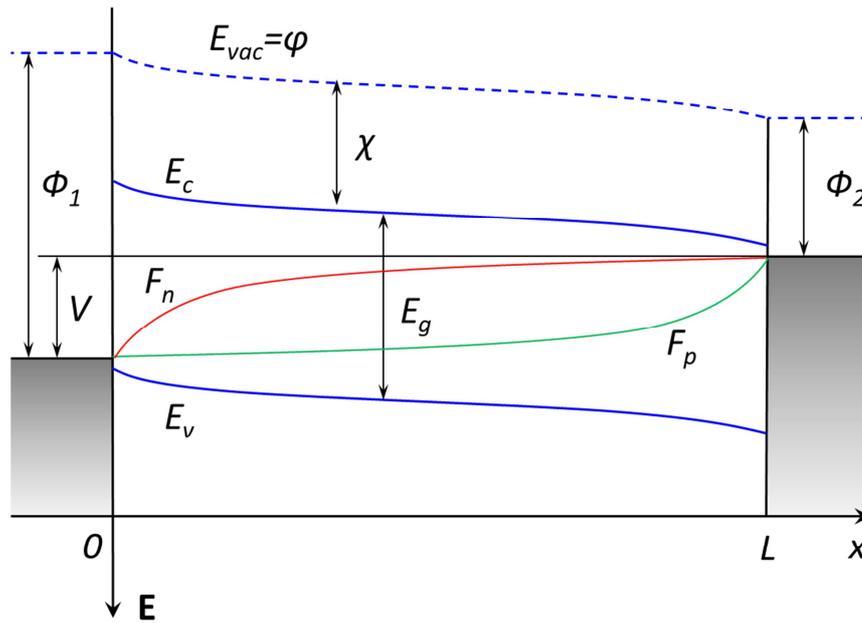


Рис. 11. Энергетическая зонная диаграмма для слоя полупроводника толщиной L , находящегося между двумя электродами с работами выхода Φ_1 и Φ_2 . Напряжение, приложенное к электродам, равно V . На контактах металл-полупроводник $x=0$ и $x=L$ вакуумный уровень и квазиуровни Ферми F_n и F_p непрерывны.

Если между электродами расположено несколько слоёв различных полупроводников, то на границах слоёв задаются условия сшивания неизвестных функций.

Чтобы получить ВАХ, численно решается система уравнений с граничными условиями для различных значений разности потенциалов между электродами V , затем вычисляется сумма плотностей тока электронов и дырок $J=j_n+j_p$. В результате получается зависимость $J(V)$, т.е. вольтамперная характеристика.

1.3.3. Модель органического солнечного элемента с объёмным гетеропереходом

В модели органического СФ с объёмным гетеропереходом, описанной в работе Костера и др. [49], используется подход «металл-полупроводник-металл» (Рис. 12), описанный выше в п. 1.3.1. Ширина запрещённой зоны E_g модельного полупроводника есть разница между НСМО акцептора и ВЗМО донора.

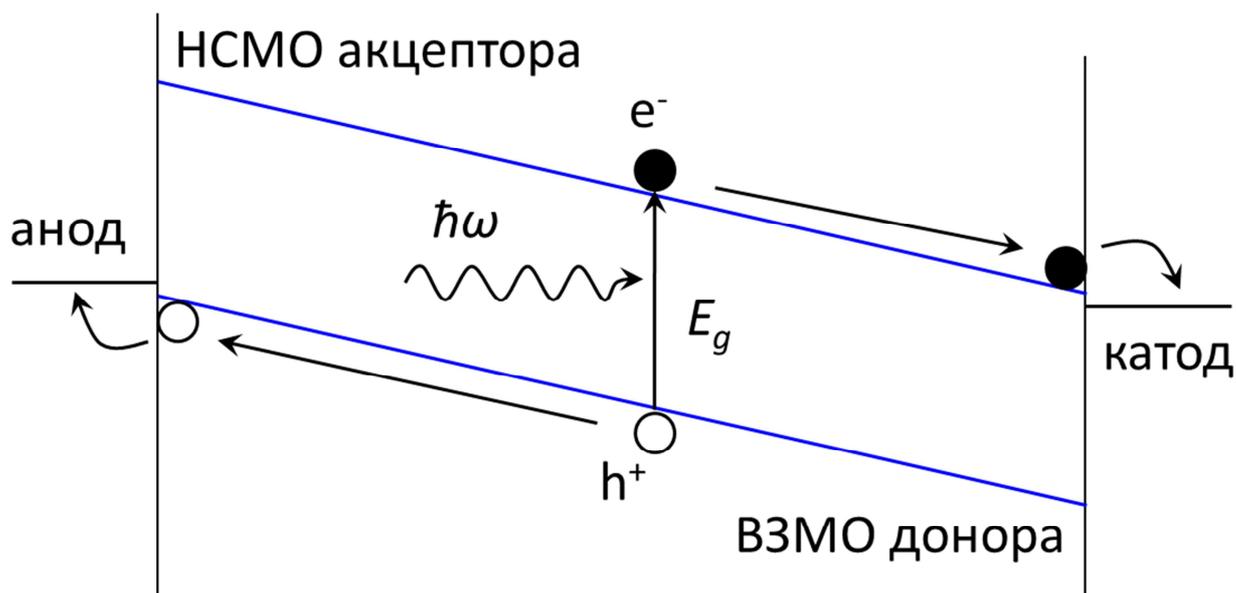


Рис. 12. Модель органического фотоэлемента с объёмным гетеропереходом.

Генерация свободных зарядов в данной модели под действием света представляет собой многоступенчатый процесс (Рис. 13): образование экситона, диссоциация экситона на границе донорного и акцепторного материалов, что приводит к образованию связанной электронно-дырочной пары, и последующая диссоциация связанной электронно-дырочной пары. Предполагается, что сверхбыстрая диссоциация экситона (~ 100 фс), происходящая благодаря разности

электронного сродства донора и акцептора, не зависит от напряжённости электрического поля. Образующаяся в результате связанная электронно-дырочная пара является метастабильной (до миллисекунд при 80 К) и вероятность её диссоциации сильно зависит от напряжённости электрического поля и температуры.

Описание фотогенерации свободных носителей зарядов в данной модели основано на теории Онзагера [70]. Браун усовершенствовал эту теорию, указав на то, что связанная электронно-дырочная пара имеет конечное время жизни [71]. Связанная электронно-дырочная пара может либо рекомбинировать к основному состоянию с вероятностью $k_{рек}$, либо диссоциировать на свободные заряды. Генерация свободных носителей определяется скоростью диссоциации электронно-дырочных пар $k_{дисс}$. Связанные электронно-дырочные пары также образуются при бимолекулярной рекомбинации свободного электрона и дырки, описываемой скоростью R .

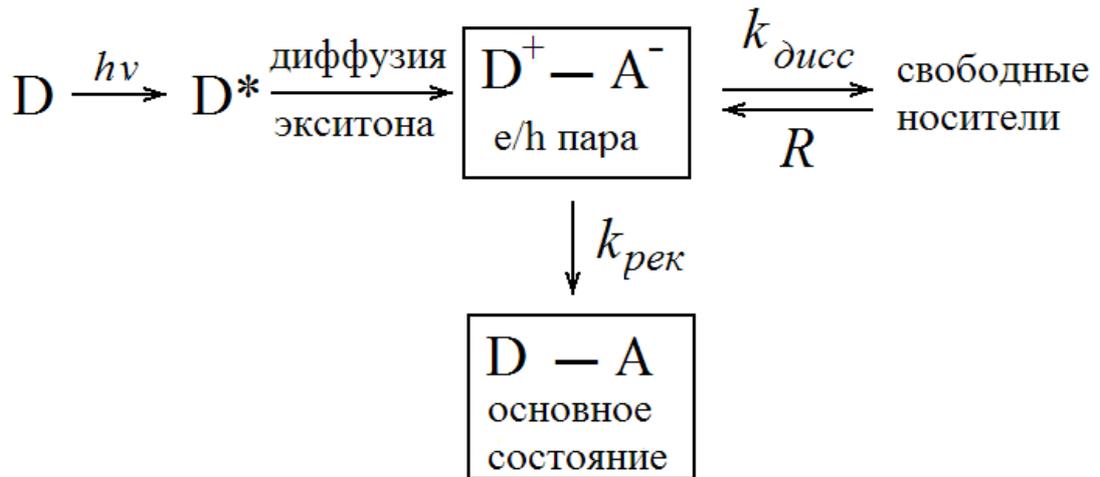


Рис. 13. Схема процесса разделения зарядов на границе донорного (D) и акцепторного (A) материалов. При возбуждении донорного материала, образуется экситон, который диффундирует в донорном материале и достигает границы с акцепторным материалом. На границе электрон переносится в акцепторный материал, формируется связанная электронно-дырочная пара. Эта пара может либо распасться на свободные электрон и дырку, либо рекомбинировать к основному состоянию.

В модели Брауна вероятность диссоциации связанной электронно-дырочной пары, при некотором расстоянии a между электроном и дыркой, определяется выражением:

$$p(a, T, E) = \frac{k_{\text{дисс}}(a, T, E)}{k_{\text{дисс}}(a, T, E) + k_{\text{рек}}(T)}, \quad (1.18)$$

и зависит от температуры T , напряжённости электрического поля E и расстояния a между электроном и дыркой в связанной паре. Основываясь на теории Онзагера, описывающей зависимость вероятности диссоциации $k_{\text{дисс}}$ для слабых электролитов, Браун получил следующее выражение:

$$\begin{aligned} k_{\text{дисс}}(a, T, E) &= \frac{3\alpha}{4\pi a^3} e^{-U_B/kT} J_1(2\sqrt{-2b})/\sqrt{-2b} = \\ &= \frac{3\alpha}{4\pi a^3} e^{-U_B/kT} (1 + b + b^2/3 + \dots), \end{aligned} \quad (1.19)$$

где U_B – энергия связи электронно-дырочной пары, $b = e^3 E / (8\pi\epsilon\epsilon_0 k^2 T^2)$, E – напряжённость электрического поля, J_1 – функция Бесселя 1-го порядка, α – константа бимолекулярной рекомбинации, определяемая формулой (1.12). Скорость рекомбинации связанных электронно-дырочных пар $k_{\text{рек}}$ и размер электронно-дырочной пары a являются задаваемыми параметрами модели.

Также в модели учтено, что размер электронно-дырочной пары не является постоянным, то есть существует некий разброс значений параметра a [72]. Поэтому вероятность диссоциации связанных электронно-дырочных пар представляется как интеграл:

$$P(a_0, T, E) = \int_0^{\infty} p(a, T, E) f(a_0, a) da, \quad (1.20)$$

где $f(a_0, a)$ нормированная функция распределения, определяемая выражением [73]:

$$f(a_0, a) = \frac{4}{\sqrt{\pi} a_0^3} a^2 e^{-a^2/a_0^2}. \quad (1.21)$$

Основными уравнениями модели органического солнечного фотоэлемента с объёмным гетеропереходом является система (1.16) с граничными условиями (1.17а)-(1.17в). При этом скорость изменения концентрации свободных носителей заряда U зависит от напряженности электрического поля E и определяется выражением:

$$U(E) = P(E) \cdot G - (1 - P(E)) \cdot \alpha(np - n_0p_0), \quad (1.22)$$

где G – количество поглощённых фотонов в единице объема в единицу времени, т.е. скорость генерации связанных электронно-дырочных пар, $P(E)$ – вероятность диссоциации связанных электронно-дырочных пар (1.20). Множитель $(1-P)$ перед рекомбинационным членом означает, что после рекомбинации свободные носители не теряются безвозвратно, а сначала образуют связанную электронно-дырочную пару, которая может снова распасться на свободные носители под действием поля либо рекомбинировать, тогда носители заряда теряются (Рис. 13).

1.3.4. Конечная скорость рекомбинации на контактах

Рассмотренная выше (в п. 1.3.3) модель органического солнечного фотоэлемента с объёмным гетеропереходом получила дальнейшее развитие: была учтена конечная скорость поверхностной рекомбинации на контактах [74]. Граничные условия на концентрации электронов и дырок (1.17б-в) подразумевают бесконечные скорости рекомбинации носителей заряда на контактах. Однако это не всегда так, контакты, например, могут быть селективными, т.е. не пропускать носители какого-либо одного типа. В этом случае граничные условия (1.17б-в) будут неверны. В работе [74] предложены другие граничные условия, учитывающие конечную скорость поверхностной рекомбинации, которые накладываются на плотности токов электронов и дырок. Например, для плотности тока электронов на левой границе ($x=0$)

$$j_n|_{x=0} = eS_{n,1}(n|_{x=0} - n_0). \quad (1.23)$$

Используя выражение (1.7), можно переписать это граничное условие для концентрации и её производной:

$$e\mu_n n \Big|_{x=0} \frac{d\varphi}{dx} \Big|_{x=0} + \mu_n kT \frac{dn}{dx} \Big|_{x=0} - eS_{n,l} (n \Big|_{x=0} - n_0) = 0. \quad (1.24)$$

Здесь $S_{n,l}$ – скорость поверхностной рекомбинации (м/с) электронов на левом контакте, $n_0 = N_c \exp\left(e \frac{\chi - \Phi_1}{kT}\right)$ – равновесная концентрация электронов. Для электронов на правом контакте, а также для дырок на обоих контактах граничные условия задаются аналогично. Нетрудно показать, что при скорости поверхностной рекомбинации $S \rightarrow \infty$ граничные условия переходят к виду (1.17а)-(1.17в). Скорости поверхностной рекомбинации являются задаваемыми параметрами модели.

С помощью этой расширенной модели с учётом конечной скорости поверхностной рекомбинации на контактах было показано, что КПД фотоэлементов увеличивается при уменьшении скорости поверхностной рекомбинации неосновных носителей, то есть электронов на аноде (электроре с большей работой выхода) и дырок на катоде. Также данная модель использовалась для объяснения ВАХ S-образной формы, часто получаемых в эксперименте [75]. Предполагается, что это объясняется уменьшением скорости поверхностной рекомбинации основных носителей (дырок на аноде или (и) электронов на катоде).

1.3.5. Модель органического солнечного элемента с планарным гетеропереходом

Данная модель, описывающая органический фотоэлемент на основе двух слоёв нелегированных органических полупроводников (донора и акцептора), описана в работе Баркера и др. [48]. Эта модель позволяет рассчитывать ВАХ двухслойного СФ в темноте и при освещении и учитывает диссоциацию и рекомбинацию связанных электронно-дырочных пар на границе слоёв органических полупроводников. Результаты этой модели находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными для двухслойных полимерных фотоэлементов.

Основными уравнениями модели является система (1.16)

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{d^2\varphi_i}{dx^2} = \frac{dE_i}{dx} = \frac{e}{\varepsilon_i\varepsilon_0}(p_i - n_i) \\ \frac{1}{e} \frac{dj_{n,i}}{dx} = -\alpha_i(n_i p_i - n_{0,i} p_{0,i}) \\ \frac{1}{e} \frac{dj_{p,i}}{dx} = \alpha_i(n_i p_i - n_{0,i} p_{0,i}) \\ j_{n,i} = en_i \mu_{n,i} E_i + \mu_{n,i} kT \frac{dn_i}{dx} \\ j_{p,i} = ep_i \mu_{p,i} E_i - \mu_{p,i} kT \frac{dp_i}{dx} \end{array} \right. \quad (1.25)$$

где индекс $i=1,2$ относится к одному из слоёв. Далее будем полагать, что слой 1 это донорный слой, слой 2 – акцепторный. Граничные условия на контактах с электродами определяются выражениями (1.17а). Скорость генерации G равна нулю в толще каждого из слоёв фотоэлемента, так как свободные носители зарядов генерируются только на границе полупроводников. Скорость бимолекулярной рекомбинации мала, так как в каждом слое преобладает один тип носителей заряда [48].

Чтобы использовать эти уравнения для описания органических двухслойных фотоэлементов, в модели учтена генерация и рекомбинация зарядов на границе полупроводников. Свет, поглощаемый в фотоэлементе, создаёт экситоны, некоторые из которых в результате диффузии могут достигнуть границы слоёв, где произойдёт быстрый перенос заряда и образуется связанная электронно-дырочная пара (см. Рис. 5). Так как длины диффузии экситонов в органических полупроводниках могут сильно различаться, в качестве задаваемого параметра модели используется скорость расщепления экситонов на границе слоёв G_X ($\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), а не интенсивность падающего света. Образующиеся в результате расщепления экситонов связанные электронно-дырочные пары могут либо рекомбинировать (со скоростью $k_{рек}$, связанной со временем жизни $\tau_{рек}$), либо могут быть расщеплены на свободные носители со скоростью диссоциации $k_{дисс}(E)$, зависящей от напряжённости электрического поля E . Также, связанные электронно-дырочные пары могут формироваться со скоростью R_X при встрече электрона и дырки на границе слоёв. Генерация и рекомбинация

свободных зарядов на границе слоёв в модели учитывается в условиях сшивания для плотностей токов электронов j_n и дырок j_p :

$$j_{n,2} - j_{n,1} + eP(E)G_X - e(1 - P(E))R_X = 0, \quad (1.26a)$$

$$j_{p,2} - j_{p,1} + eP(E)G_X - e(1 - P(E))R_X = 0, \quad (1.26b)$$

где вероятность диссоциации связанных электронно-дырочных пар $P(E)$ определяется отношением $k_{\text{дисс}}(E)$ к сумме $k_{\text{дисс}}(E) + k_{\text{рек}}$ согласно формуле (1.18).

Далее, в модели вводится зависимость $k_{\text{дисс}}$ от напряжённости электрического поля E . Исходя из работы Джонсера [76], Баркер и др. выводят следующее выражение для скорости диссоциации:

$$k_{\text{дисс}}(E) = \frac{2k_{\text{дисс}}(0)}{M} \left[\exp(M) \left(1 - \frac{1}{M} \right) + \frac{1}{M} \right] \quad \text{при } E < 0, \quad (1.27a)$$

$$k_{\text{дисс}}(E) = \frac{4k_{\text{дисс}}(0)}{M^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{M^2}{4}\right) \right] \quad \text{при } E > 0, \quad (1.27b)$$

$$M = \frac{e}{kT} \sqrt{\frac{e|E|}{\pi\epsilon\epsilon_0}}. \quad (1.27b)$$

Данное выражение описывает термоэмиссию электронов из кулоновской потенциальной ямы под действием приложенного электрического поля. Безразмерный параметр M характеризует энергию в единицах kT , на которую снижается термоэмиссионный барьер под действием поля E .

Далее, в модели учтено формирование связанных электронно-дырочных пар путём захвата свободных носителей по разные стороны границы слоёв. Предполагается, что в этом процессе захвата основную роль играют латеральные движения носителей вблизи границы слоёв, при этом скорость формирования связанных пар даётся выражением:

$$R_x = \frac{n_2|_{x=L_1} p_1|_{x=L_1} h(\mu_n + \mu_p)e}{3\epsilon\epsilon_0}. \quad (1.28)$$

где $n_2|_{x=L_1}$ – концентрация электронов в акцепторном слое на границе, $p_1|_{x=L_1}$ – концентрация дырок в донорном слое на границе, $x=L_1$ – координата границы слоёв, L_1 – толщина первого (донорного) слоя, h – эффективная толщина переходного слоя между донорным и акцепторным слоем. Скорее всего, это выражение недооценивает скорость формирования R_x из-за анизотропии подвижностей носителей, однако, результаты вычислений относительно нечувствительны к точному значению R_x .

1.4. Факторы, влияющие на эффективность органических солнечных фотоэлементов

На КПД органических СФ влияют такие факторы, как свойства полупроводников входящих в состав активного слоя, морфология смеси компонентов активного слоя, свойства электродов, геометрические параметры (толщина активного слоя, площадь СФ и др.). Среди свойств органических полупроводников, используемых в качестве компонентов активного слоя, наиболее важных для эффективной работы СФ, можно выделить спектры поглощения, положения энергетических уровней ВЗМО и НСМО, подвижности электронов и дырок. Спектры поглощения донорных и акцепторных компонентов активного слоя, а именно степень их перекрытия со спектром солнечного излучения, определяют то количество фотонов, которое может дать вклад в фототок и повлиять на $J_{кз}$. Эта степень перекрытия спектров будет тем больше, чем уже ширина запрещённой зоны E_g органических полупроводников, которая определяется разностью энергий ВЗМО и НСМО каждого полупроводника.

С другой стороны на взаимное расположение уровней НСМО и ВЗМО донора и акцептора накладываются следующие ограничения. Разность энергий НСМО донора и акцептора должна быть достаточно большой (более 0,3 эВ) для разделения экситонов, то же требование справедливо и для ВЗМО [77]. А разность энергий ВЗМО донора и НСМО акцептора (также называемая эффективной шириной запрещённой зоны) будет определять V_{xx} и поэтому не должна быть слишком малой

[78]. В результате максимальный КПД будет достигаться при некоторых оптимальных значениях ширины запрещённой зоны E_g и энергии уровней НСМО и ВЗМО донорного материала при использовании производного фуллерена РСВМ в качестве акцептора [79]. Оптимальная ширина запрещённой зоны оказывается ниже, чем E_g для таких широко исследуемых полимеров, как РЗНТ. Поэтому перспективной является разработка новых узкозонных сопряжённых полимеров [8].

Большую роль играют подвижности носителей заряда – дырок в доноре μ_p и электронов в акцепторе μ_n . С одной стороны, увеличение данных подвижностей будет приводить к увеличению $J_{кз}$ и FF за счёт уменьшения последовательного сопротивления, однако $V_{кк}$ может уменьшаться из-за увеличения константы бимолекулярной рекомбинации согласно формуле (1.12). Поэтому подвижности должны иметь некоторое оптимальное значение, при котором КПД максимален [80]. Также отношение подвижностей μ_n / μ_p должно быть близко к 1, чтобы обеспечить сбалансированный транспорт зарядов в активном слое, не приводящий к образованию объёмного заряда, ограничивающего ток [81].

Для органических СФ на основе объёмного гетероперехода большое влияние на КПД имеет наноразмерная пространственная организация фаз донора и акцептора в активном слое, которую также называют морфологией. Она должна обеспечивать эффективное разделение экситонов и транспорт свободных зарядов к электродам. Оптимальная морфология активного слоя должна обладать следующими свойствами [82]: (i) характерные поперечные размеры фаз донора и акцептора должны быть меньше длины диффузии экситонов (порядка 10 нм), (ii) фазы должны обладать непрерывностью, то есть из каждой точки активного слоя должен существовать непрерывный путь по донору до анода либо по акцептору до катода. Не должно быть изолированных островков донора или акцептора, так как генерируемые там заряды не будут давать вклад в фототок. Для достижения оптимальной морфологии донор и акцептор должны обладать хорошей смешиваемостью. Кроме того, органические полупроводники должны обладать хорошей растворимостью, чтобы была возможность применять малозатратные технологии нанесения при производстве органических СФ. Растворимости донора и акцептора имеют большое значение для

морфологии разделения их фаз, которая формируется при образовании плёнки активного слоя, нанесённой из раствора.

На КПД также оказывают влияние свойства материалов электрода – катода и анода. Разность работ выхода катода и анода должна быть достаточно велика для создания внутреннего поля внутри активного слоя, необходимого для разделения электронов и дырок. Также работы выхода должны быть подобраны таким образом, чтобы обеспечивать омические контакты донора с анодом и акцептора с катодом. Примеры энергетических диаграмм фотоэлементов с оптимально подобранными значениями работ выхода электродов схематически показаны на Рис. 5 и Рис. 7.

Такой параметр как толщина активного слоя L неоднозначно влияет на КПД органических СФ. С одной стороны, повышение толщины приводит к увеличению количества поглощаемых фотонов, с другой стороны увеличивается вероятность потерь свободных носителей из-за рекомбинации. Зависимость эффективности от L может иметь несколько максимумов из-за эффектов интерференции падающего и отражённого от электродов света в активном слое. Оптимальная толщина активного слоя большинства СФ имеет порядок 100 нм [83].

Свойства органических полупроводников, определяющие эффективность органических СФ, во многом определяются их молекулярной структурой. С другой стороны, на эффективность СФ можно влиять с помощью введения легирующих примесей в органические полупроводники без изменения их молекулярной структуры, как это успешно применяется в области неорганической электроники.

1.5. Легирование органических полупроводников

В существующих моделях органических солнечных фотоэлементов (в том числе рассмотренных выше) предполагалось, что полупроводники, входящие в состав активного слоя, являются собственными (без примесей). Однако, на самом деле, органические полупроводники содержат множество дефектов и примесей, некоторая часть которых обладает электрическим зарядом [84]. Хотя из-за низкой диэлектрической проницаемости органических полупроводников ($\epsilon \approx 3 - 4$) большинство заряженных примесей и дефектов электростатически связывается с

носителями заряда противоположного знака [85, 86], то есть такие примеси являются электронейтральными, тем не менее, некоторая доля их ионизована [87, 88]. Ионизованные заряженные примеси и дефекты (далее легирующие примеси) создают электрическое поле, тем самым они оказывают влияние на генерацию, рекомбинацию и транспорт зарядов в активном слое фотоэлемента. Поэтому важно учесть влияние легирующих примесей при моделировании фотоэлементов.

Легирующие примеси могут быть двух типов. Первый тип – доноры электронов, их энергетические уровни лежат вблизи зоны проводимости (Рис. 14), и они отдают электроны в эту зону. Сами примеси имеют положительный заряд. Вторым типом легирующих примесей – это акцепторы электронов, энергетические уровни которых лежат вблизи валентной зоны. Акцепторные примеси захватывают электрон из валентной зоны, заряжаясь отрицательно и создавая свободную дырку. Донорные примеси также принято называть примесями *n*-типа, а акцепторные – примесями *p*-типа. Конечно, в органических полупроводниках имеются легирующие примеси обоих типов, но неизбежно один тип будет преобладать: свободные электроны, принесённые донорными примесями, рекомбинируют со свободными дырками, принесёнными акцепторными примесями; в итоге останутся только некомпенсированные носители одного типа и большое число компенсированных примесей. Для большинства органических полупроводников, например поли-3-гексилтиофена, характерен *p*-тип легирования (то есть акцепторные примеси преобладают над донорными); *n*-тип легирования встречается реже (например, щелочные металлы) [89].

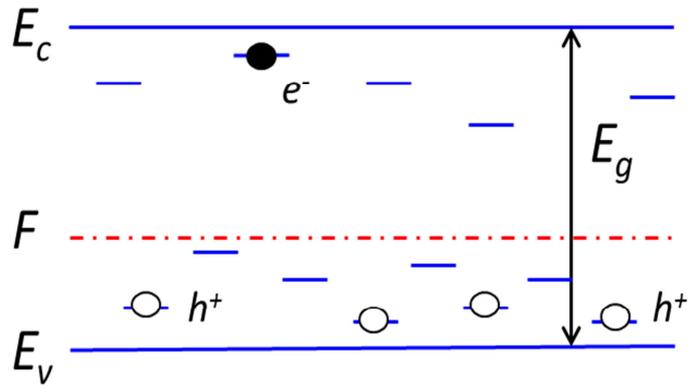


Рис. 14. Энергетическая диаграмма полупроводника с легирующими примесями. E_c – нижний край зоны проводимости, E_v – верхний край валентной зоны, F – уровень Ферми. Показаны энергетические уровни примесей, большинство которых электронейтрально, а небольшая часть ионизована. Примеси p -типа преобладают, примеси n -типа компенсированы.

Легирующие примеси, привнося свободные носители заряда, повышают проводимость полупроводников $\sigma = e\mu n$. Поэтому, зная проводимость и подвижность носителей μ полупроводника, можно оценить концентрацию некомпенсированных легирующих примесей. В собственных полупроводниках концентрация свободных носителей заряда определяется тепловым возбуждением через запрещённую зону:

$$n_0^2 = N_c N_v \exp(-E_g / kT) \quad (1.29)$$

Для типичных органических полупроводников ширина запрещённой зоны $E_g \approx 2$ эВ, $N_c \approx N_v \approx 10^{27} \text{ м}^{-3}$, что даёт концентрацию свободных носителей в собственном полупроводнике 10^{11} м^{-3} . Подвижность основных носителей заряда большинства органических полупроводников лежит в диапазоне $10^{-9} - 10^{-7} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Поэтому для идеальных собственных полупроводников проводимость равна $10^{-17} - 10^{-14} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$. Однако реальные значения проводимости органических полупроводников лежат в диапазоне $10^{-10} - 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ для тонких плёнок молекулярных органических полупроводников [86, 87, 90] и $10^{-6} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ для сопряжённых полимеров [91, 92], то есть много больше, нежели для собственного полупроводника. Это даёт

основания полагать, что проводимость обусловлена наличием легирующих примесей, а их концентрация может достигать 10^{24} м^{-3} . Причём это концентрация именно ионизованных некомпенсированных примесей, концентрация всех примесей и дефектов может быть гораздо больше.

В настоящей работе учтено влияние легирующих примесей на вольтамперные характеристики органических солнечных фотоэлементов – как двухслойных, так и с объёмным гетеропереходом. С учётом легирования уравнение Пуассона (1.15) будет иметь вид:

$$\Delta\varphi = -\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0}(p - n + N_d - N_a), \quad (1.30)$$

где N_d – концентрация примесей донорного типа, N_a – концентрация примесей акцепторного типа.

Мы пренебрегли влиянием неионизованных примесей, также как и компенсированных примесей, полагая, что их вклад в электрическое поле мал.

1.6. Донорные компоненты активного слоя

Одним из основных недостатков широко исследуемого донорного активного компонента для органических СФ полимера РЗНТ является малое перекрытие его спектра поглощения со спектром солнечного излучения, как показано на Рис. 15. Поэтому для повышения эффективности органических СФ является перспективной разработка новых сопряжённых полимеров с малой оптической шириной запрещенной зоны (узкозонных полимеров), которые способны поглощать больше фотонов из солнечного спектра. От ширины запрещённой зоны зависит диапазон длин волн, который может поглощать полимер, что является одним из важнейших факторов, определяющих выбор материалов при создании солнечных фотоэлементов. Например, полимер, имеющий ширину запрещённой зоны 1 эВ, способен поглощать свет вплоть до 1240 нм, то есть весь видимый диапазон света и часть ближней ИК-области, что составляет основную часть спектра солнечного излучения. Однако слишком малая ширина запрещённой зоны может привести к низкому V_{XX} и/или слишком малой разности энергий НСМО донора и акцептора, недостаточной для

разделения экситонов. Поэтому, как было сказано выше, существует некоторое оптимальное значение ширины запрещённой зоны (около 1.4 – 1.6 эВ в случае использования фуллеренового акцептора РСВМ), и оно ниже, чем для РЗНТ (1.9 эВ).

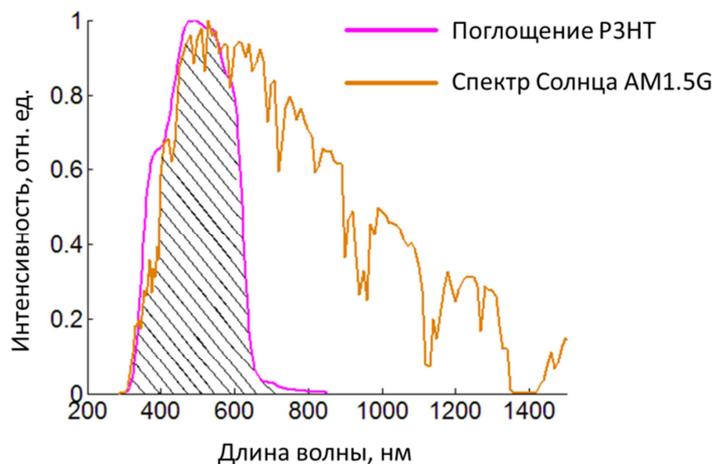


Рис. 15. Спектр солнечного излучения AM1.5G и спектр поглощения полимера РЗНТ (нормированные на максимум). Заштрихована область их перекрытия.

Один из подходов к уменьшению ширины запрещённой зоны заключается в формировании звена полимера, состоящего из двух чередующихся фрагментов электронодонорной и электроноакцепторной природы. Строгое чередование донора и акцептора, а также наличие хиноидного характера π -сопряжения в тиофенсодержащих звеньях способствуют снижению ширины запрещённой зоны полимерного материала.

Было создано и исследовано большое количество таких донорно-акцепторных полимеров [8, 93]. Однако, далеко не все из них обеспечивали достаточно высокие КПД органических СФ, потому что, несмотря на большую степень перекрытия с солнечным спектром, они не обладали другими необходимыми свойствами для эффективной работы СФ, такими как высокая дырочная подвижность, смешиваемость с акцепторным компонентом и др. Среди множества узкозонных полимеров перспективными являются полимеры, содержащие бензодитиофен (БДТ) в качестве донорного фрагмента, так как для органических фотоэлементов на основе таких веществ были достигнуты одни из наиболее высоких КПД (более 8%) [94]. Кроме того, данные полимеры просты в синтезе, имеют высокую стабильность и не требуют

термического отжига. На Рис. 16 показаны структурные формулы некоторых таких БДТ-содержащих полимеров.

Производные бензодитиофена

Ранние работы по бензодитиофеновым производным были направлены на синтез новой альтернативы РЗНТ в полевых транзисторах [95]. Поскольку БДТ является полностью симметричным, на его основе легко получать полимеры с высокой региорегулярностью [96]. Региорегулярность полимера – это доля в макромолекулах полимера повторяющихся мономерных звеньев, полученных из одинаковых изомеров мономера; чем выше региорегулярность, тем больше степень кристалличности фазы полимера и подвижность носителей заряда. Один из первых полимеров на основе БДТ был получен Онгом и др. [97], и многие его свойства оказались лучше, чем у РЗНТ. В частности, подвижность дырок в таком полимере в два раза выше ($0.2 \text{ см}^2/(\text{В с})$), также он не требует какой-либо термической обработки после получения плёнок и очень стабилен в условиях окружающей среды [97]. Это был огромный шаг на пути к стабильным на воздухе полевым транзисторам, использующим в качестве активного слоя сопряжённые полимеры, наносимые из раствора.

Синтез БДТ ядра является относительно простым. Перспективные характеристики, упомянутые выше, способствовали развитию новых БДТ-сополимеров для фотоэлектрических ячеек. Рис. 16 иллюстрирует ряд подобных материалов, которые были синтезированы к настоящему времени.

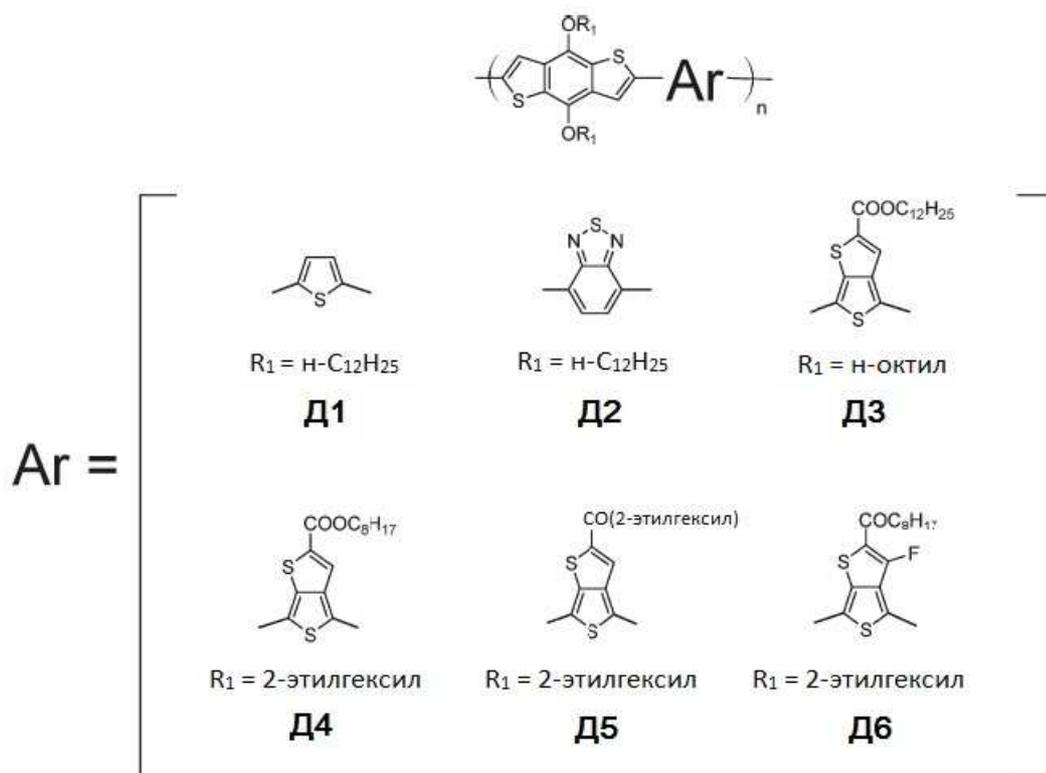


Рис. 16. Узкозонные полимеры на основе БДТ с 6 различными акцепторными фрагментами (Ar) для применения в качестве донорных компонентов активного слоя органических СФ.

Поскольку гомополимер на основе чистого БДТ имеет ширину запрещённой зоны выше, чем 2.2 эВ, он не является перспективным материалом для создания органических СФ. Добавление электроно-акцепторной функциональной группы или сомономера, такого как тиофен, уменьшает ширину запрещённой зоны ниже 2.0 эВ. Первым блоком, используемым для снижения ширины запрещённой зоны полимера, был одиночный фрагмент тиофена без каких-либо функциональных групп (полимер Д1) [98]. Хотя оптическая ширина запрещённой зоны этого полимера несколько выше (2.06 эВ), чем целевая для эффективного сбора солнечного света, КПД составил 1.6% в паре с PC₇₀BM. В работе Янга и др. [98] также был синтезирован полимер Д2 с пониженной до 1.70 эВ шириной запрещённой зоны с помощью сильной электрон-дефицитной группы (бензотиадиазола). Тем не менее, молекулярная масса этого полимера намного ниже, чем предыдущего, и она, вероятно, повлияла на характеристики устройств. Лучший КПД с данным полимером был всего 0.9%. В той же статье авторы также опубликовали данные по шести другим сополимерам на

основе БДТ, но сополимер с тиофеном был единственным материалом, обеспечившим КПД выше, чем 1%.

Другая группа учёных разработала многочисленные сополимеры на основе БДТ, которые привлекли большой интерес [9]. Они использовали производные тиофена, а именно тиенотиофен, а также другие сомомеры. Производные тиенотиофенов уже применялись ранее для получения узкозонных материалов [99]. Первый тиенотиофен, разработанный для фотоэлектрических целей, содержал эфирные функции с длинной алкильной боковой цепью. Эта функциональная группа должна предотвратить окисление основной цепи, а также приводить к более растворимым материалам. Полимер Д3 был получен методом полимеризации Стилле с оптической шириной запрещённой зоны 1.62 эВ. Предварительные характеристики этого материала были очень хорошими (КПД 5,6%) [9]. Чистый материал показал подвижность дырок примерно 10^{-4} см²/(В с). Ток короткого замыкания составил 15.6 мА/см² и, безусловно, является одним из лучших в этой области. Тем не менее, из-за высокого расположения уровня ВЗМО (-4.90 эВ), есть некоторые опасения по поводу стабильности этого полимера на воздухе. Следует отметить, что эти результаты были получены без каких-либо оптимизаций или любого специального воздействия на активный слой.

Дальнейшая оптимизация молекулярной структуры и процесса изготовления СФ для этого класса полимеров была проведена Янгом [69]. Были синтезированы полимеры Д4, Д5, Д6. Полимер Д4 имеет такую же структуру, как Д3, за исключением более короткой боковой цепи (н-октил) на тиенотиофене. Эта модификация оказала влияние на уровень ВЗМО энергии полимера (-5.01 эВ) и увеличение напряжения холостого хода до 0.62 В. Однако КПД оказался равным 5.2% из-за меньшего тока короткого замыкания и ФЗ. В полимере Д5 эфирная группа была изменена на кетон с 2-этилгексильной боковой цепью. Напряжение холостого хода для этого полимера оказалось выше (0.70 В), вероятно, потому что уровень энергии ВЗМО стал ниже -5.12 эВ. В результате КПД этого полимера оказался весьма впечатляющим и составил 6.6% для оптимизированного устройства.

Наконец, для последнего полимера из этого исследования (Д6), в качестве функциональной группы тиенотиофена выступал кетон с присоединённым к нему н-октилом, а в другое свободное положение тиенотиофена был добавлен атом фтора. В более ранних работах было показано увеличение напряжения холостого хода солнечных фотоэлементов при добавлении атомов фтора в структуру органического полупроводника [100]. Как и ожидалось, уровень энергии ВЗМО стал значительно ниже, чем для всех предыдущих материалов (-5.22 эВ), что привело к повышению напряжения холостого хода до 0.76 В. Лучшие устройства, изготовленные с этим полимером достигали КПД 7.7%. Использование различных добавок, таких как 1,8-диiodoоктан, давало КПД 7.4% [101]. Недавно Solarmer сообщили о достижении значения КПД 8.1% для этого класса полимеров [94]. Главный вывод из этих исследований заключается в том, что сополимеры на основе БДТ являются весьма многообещающими.

В настоящей работе исследуется ряд новых полимеров на основе БДТ в качестве донорного фрагмента и шести различных акцепторных фрагментов содержащих бензотиадиазол, тиофен, хиноксалин либо тиенопиразин. Эти полимеры более подробно описаны в последующих разделах. Выбранные акцепторные фрагменты обладают относительно простой плоской структурой, что может быть полезно для делокализации электронов. Плоские тиенопиразины способствуют образованию структур с π - π -стэкинг-взаимодействием между полимерными цепями, увеличивая тем самым подвижность дырок в фазе донорного компонента активного слоя. Кроме того, сравнительно сильные электронно-акцепторные свойства выбранных акцепторных фрагментов приводят к понижению уровней НСМО и ВЗМО, тем самым повышая $V_{ХХ}$. Благодаря присутствию алкильных заместителей полимеры обладают хорошей растворимостью, что является важным условием для приготовления активного слоя СФ.

1.5. Акцепторные компоненты активного слоя

Повышение КПД органических СФ было главным образом связано с разработкой новых донорных органических полупроводников (полимеров, олигомеров и др.) с улучшенными свойствами, такими как более широкая полоса

спектральной чувствительности, высокая подвижность носителей зарядов, и специально подобранными положениями энергетических уровней граничных орбиталей [102, 103]. С другой стороны, в качестве акцепторов в лучших образцах органических СФ всегда применяют фуллерены C_{60} , C_{70} и их растворимые производные. Успех применения фуллеренов и их производных в качестве акцепторов для органических СФ связан со следующими факторами. Во-первых, это способность образовывать наноразмерную морфологию объёмного гетероперехода при смешивании с донорными веществами, нужную для эффективного разделения и транспорта зарядов. Во-вторых, фуллерены имеют высокое сродство к электрону, необходимое для захвата электронов из донорного материала. В-третьих, фуллерены обладают высокой подвижностью электронов [44, 104]. На Рис. 17 представлены структурные формулы некоторых фуллереновых акцепторов. Среди фуллереновых акцепторов при разработке органических СФ наиболее широко используются метанофуллерены – РСВМ (A1a) и аналогичное соединение на основе фуллерена C_{70} РС₇₀ВМ (A2). РС₇₀ВМ обладает несколько большим оптическим поглощением, чем РСВМ. Тем не менее, в последние годы проводились поиски более оптимальных производных фуллеренов для органических СФ. В основном работы были сосредоточены на других метанофуллеренах, например, были синтезированы аналоги РСВМ, у которых фенильный заместитель заменен на тиофеновый (A1б) [105], флуореновый (A1в) или трифениламиноновый (A1г) [106].

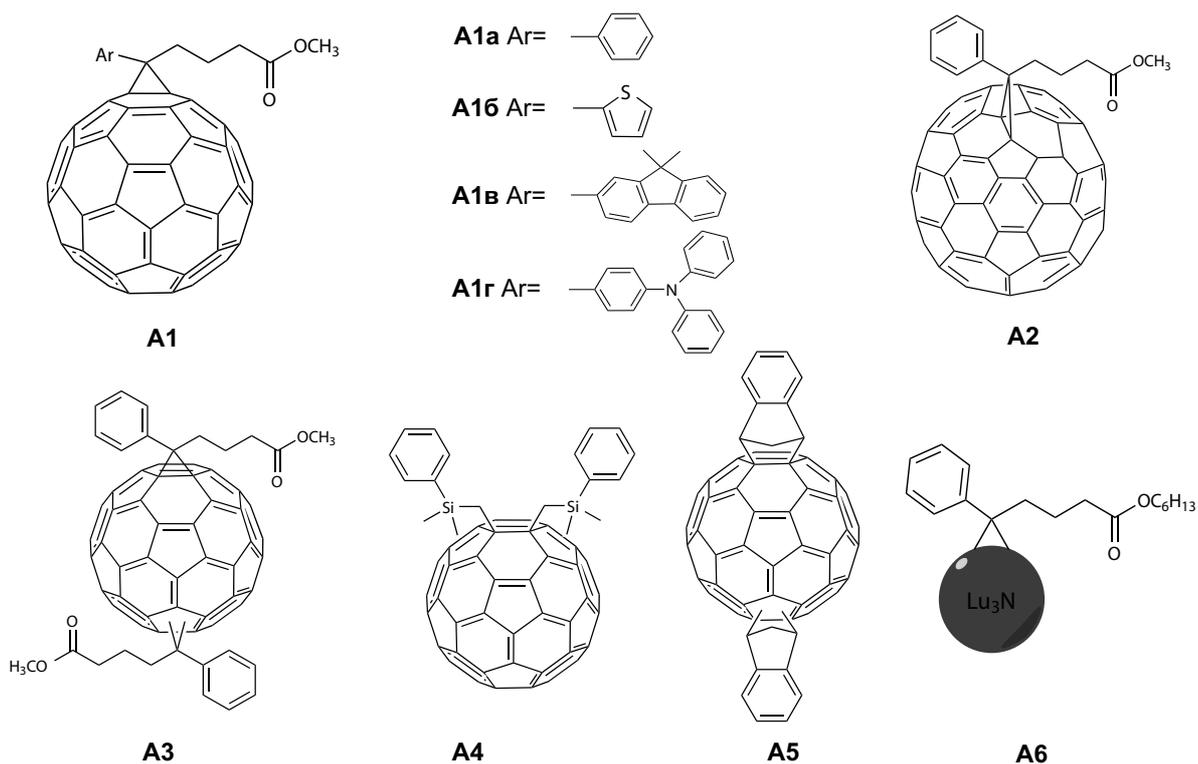


Рис. 17. Структурные формулы производных фуллеренов, используемых в качестве акцепторов в органических солнечных фотоэлементах.

Было исследовано несколько десятков метанофуллеренов с различными структурными вариациями заместителей в циклопропановом кольце (два атома углерода из которых принадлежат фуллерену, а третий – адденду) [107, 108]. Однако в органических СФ на основе наиболее изученного полимерного донора РЗНТ (см. Рис. 8) исследованные метанофуллерены не позволили получить более высокие КПД, чем с РСВМ и РС₇₀ВМ, для которых получают КПД 4 – 5% [109]. Многие исследователи полагают, что это значения КПД для пар РЗНТ:РСВМ и РЗНТ:РС₇₀ВМ близки к своему теоретическому пределу. Поэтому мотивацией для разработки новых метанофуллеренов для органических СФ может выступать более технологичные синтез и очистка по сравнению с РСВМ [11].

Одним из недостатков метанофуллеренов выступает их слишком высокое электронное сродство (низкая энергия низшей свободной молекулярной орбитали, НСМО), что ограничивает рабочее напряжение органического СФ [110]. Для понижения электронного сродства фуллеренов продемонстрированы два подхода: раскрытие двойных связей на фуллерене и соединения фуллеренов с металлами. Так,

раскрытие двойной связи фуллерена увеличивает энергетическую щель между граничными молекулярными орбиталями примерно на 0.1 эВ. Тем самым, метанофуллерены имеют примерно на 0.1 эВ меньшее сродство, чем у исходного фуллерена, у бис- и трис-метанофуллеренов сродство меньше уже соответственно на ~0.2 и 0.3 эВ [111]. В результате напряжение холостого хода СФ на основе РЗНТ и бис-РСВМ А3 составило 0,73 В (0,58 В для РСВМ), а КПД при этом повысился до 4,5% по сравнению с КПД для РСВМ, равным 3,8% [112]. Отметим, что присоединение дополнительных аддендов к фуллерену снижает подвижность носителей зарядов [111, 113], кроме того бис-РСВМ и трис-РСВМ содержат ряд изомеров, что может быть фактором, понижающим КПД фотоэлемента.

Помимо метанофуллеренов, в работе [114] был предложен силилметилфуллерен А4, электронное сродство которого меньше на ~0.1 эВ по сравнению с РСВМ. Использование такого кремнийорганического производного фуллерена в качестве акцептора позволило достигнуть напряжения холостого хода 0,75 В и КПД 5,2%. Ли и соавторы разработали инден-С60-бисаддукт А5 и сообщили о КПД 6,48% в смеси с РЗНТ [115]. Кроме того, данный фуллереновый акцептор А5 проще синтезировать и его растворимость выше, чем у РСВМ [116].

В другом подходе, металл отдаёт часть электронной плотности на фуллерен, тем самым существенно снижается его электронное сродство. Здесь наиболее успешны работы [117, 118], где был синтезирован эндоэдральный металлофуллерен $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$ -РСВН А6, с которым были достигнуты ещё более высокие напряжения холостого хода (0,81 – 0,89 В) в смеси с РЗНТ, при этом максимальный КПД составил 4,2%. Однако, синтез эндоэдральных металлофуллеренов очень дорог и вряд ли можно рассчитывать на их масштабное производство. С другой стороны, ряд металлов может образовать устойчивые экзоэдральные комплексы с фуллеренами [119, 120], что позволяет снизить электронное сродство комплекса на 0,4 эВ по сравнению с исходным фуллереном [121]. Такие комплексы сравнительно несложно синтезировать, и они могут обеспечить более высокое напряжение органических СФ [122].

Несмотря на то, что фуллереновые акцепторы позволили создать наиболее эффективные органические СФ на сегодняшний день, они обладают также рядом недостатков. Во-первых, фуллерены слабо поглощают солнечное излучение [79, 123]. Во-вторых, фуллерены имеют слишком высокое электронное сродство, ограничивая напряжение органических СФ. В-третьих, они сравнительно легко фотоокисляются, что критично для срока службы фотоэлементов. Кроме того, синтез и очистка производных фуллерена требуют значительных затрат растворителей и энергии [124, 125]. Эти недостатки фуллеренов стимулируют разработку нефуллереновых акцепторов – акцепторных органических полупроводниковых материалов на основе других молекулярных структур для органических СФ [39, 126, 127]. Ожидается, что большее разнообразие акцепторных материалов обеспечит большее количество удачных комбинаций с донорными материалами – как существующими, так и теми, которые будут созданы в будущем. Это даст возможность создания СФ с более высоким КПД, а также такими свойствами, как высокое напряжение холостого хода, большой срок службы и простота массового производства.

В настоящей работе исследуются новые производные метанофуллеренов, содержащие индолин. Такие производные фуллеренов обеспечивают такие же эффективности СФ как в случае использования РСВМ, но при этом они могут быть гораздо дешевле в производстве, так как их синтез содержит меньшее количество этапов и не требует применения повышенных температур. Тем не менее, КПД органических СФ на их основе может быть повышен путём оптимизации молекулярной структуры производных фуллеренов, например длины алкильного заместителя, необходимого для хорошей растворимости. Одной из задач настоящей работы было исследование фотоэлектрических свойств СФ на основе индолин-содержащих фуллеренов в зависимости от длины цепи алкильного заместителя.

ГЛАВА 2. Экспериментальные методы

В данной главе описаны использованные вещества для изготовления образцов органических солнечных фотоэлементов, а также экспериментальные методы создания и измерения основных характеристик данных образцов.

2.1. Используемые материалы

2.1.1. Стандартные компоненты активного слоя

В качестве стандартных компонентов активного слоя использовались поли-3-гексилтиофен (P3HT) от производителя Rieke Metals, Inc. (молекулярная масса M_w 50000 – 70000 а.е.м., региорегулярность 91 – 94%, содержание металлических примесей не более 0.01%), и производное фуллерена фенил- C_{61} -бутановой кислоты метиловый эфир, кратко называемый PCBM (phenyl- C_{61} -butiryc methyl ester) от производителя Solenne BV (чистота 99,5%). Структурные формулы P3HT и PCBM даны на Рис. 8.

2.1.2. Новые донорные компоненты активного слоя

В качестве новых донорных компонентов исследовались шесть бензодитиофен-содержащих сопряжённых полимеров с узкой запрещённой зоной. Данные полимеры были синтезированы в условиях реакции Стилле и предоставлены группой из ИНЭОС РАН под руководством д.х.н. М.Л. Кештова. Мономерные звенья данных полимеров состоят из двух частей – донорной (бензодитиофена) и шести различных акцепторных частей Y. Далее для краткости данные полимеры будут обозначаться П1 – П6. Молекулярно-массовые (среднечисловая M_n , среднемассовая M_w молекулярные массы и их отношение) и термические характеристики (температура стеклования T_c и температура 5%-ной потери массы при термогравиметрическом анализе $T_{5\%}$ на воздухе/в атмосфере аргона) полимеров даны в Табл. 1, а структурные формулы приведены на Рис. 18.

были синтезированы и предоставлены для испытания в составе активного слоя группой из ИОФХ им. А.Е. Арбузова под руководством д.х.н. И.П. Романовой.

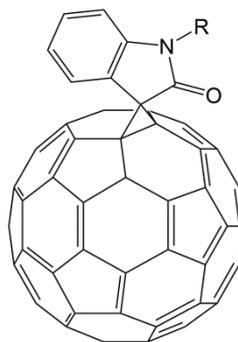


Рис. 19. Общая структурная формула индолинон-содержащих производных фуллерена, где $R=C_9H_{19}$, $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{16}H_{33}$, для ИФ1 – ИФ5 соответственно.

Данные производные фуллерена для краткости далее будут называться индолинон-фуллеренами и обозначаться ИФ1 – ИФ5 в соответствии с длиной цепи алкильного заместителя.

2.1.4. Материалы электродов

Для создания верхнего металлического катода использовался сплав кальция и алюминия. В качестве первого слоя прозрачного электрода применялась смесь оксидов олова и индия (indium-tin oxide, ИТО). Использовались готовые стеклянные подложки размером 23x23x1,1 с нанесённым паттернированным ИТО от производителей Kintec и Xinyan. Для нанесения второго слоя прозрачного электрода, находящегося в непосредственном контакте с активным слоем, использовался полимерный комплекс поли-3,4-этилендиокситиофена и полистирол-сульфоната (poly-3,4-ethylene dioxythiophene : polystyrene sulfonate, PEDOT:PSS) в виде водной суспензии с концентрацией 1% от производителя Baytron.

2.2. Изготовление образцов органических солнечных фотоэлементов

Процесс изготовления образцов включает в себя следующие этапы: приготовление растворов компонентов активного слоя, очистка подложек, нанесение органических слоёв, напыление металлических электродов. Методика изготовления

была существенно усовершенствована в процессе выполнения диссертационной работы по сравнению с методикой, применявшейся в лаборатории ранее. На Рис. 20 показаны фотографии образцов на различных этапах изготовления.

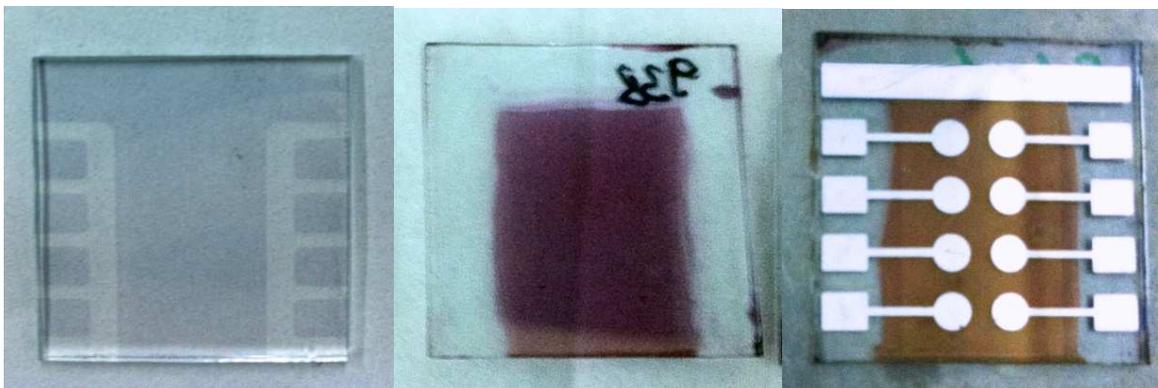


Рис. 20. Фотографии образцов СФ на различных стадиях приготовления, слева направо: чистая стеклянная подложка с паттернированным ИТО, та же подложка с нанесённым активным слоем и готовый образец с напылёнными металлическими электродами.

2.2.1. Приготовление растворов компонентов активного слоя

Сначала в чистую ёмкость поочерёдно помещались навески сухих компонентов активного слоя в определённом массовом соотношении донора к акцептору (от 1:0.2 до 1:4). После этого в ёмкость помещался якорь магнитной мешалки, затем ёмкость через шлюз помещалась в герметичный перчаточный бокс, заполненный аргоном. В боксе производилось добавление растворителя к сухим навескам компонентов активного слоя в количестве, обеспечивающем общую концентрацию компонентов 20 – 30 г/л. В качестве растворителя использовался орто-дихлорбензол (ДХБ), особо чистый, производства фирмы «Вектон». Раствор размешивался на магнитной мешалке с подогревом при температуре 75°C в течение 18 – 24 часов. Крышка ёмкости с раствором закрывалась парафиновой плёнкой Parafilm для большей герметичности. Типичный объём раствора – от 0.2 до 1.0 мл. За 1 – 2 часа до нанесения растворы снимались с магнитной мешалки.

2.2.2. Очистка подложек

Подложки с нанесённым паттернированным ИТО (Рис. 20, слева) перед нанесением органических слоёв подвергались очистке. Сначала с подложек снималась защитная плёнка, после чего подложки отмывались руками в перчатках с помощью соды и воды. Затем подложки помещались в ёмкости с раствором поверхностно-активного вещества (ПАВ) и обрабатывались в ультразвуковой мойке Elma Sonic при 70°C в течение 20 минут. Далее подложки обмывались от раствора ПАВ под струёй дистиллированной воды, высушивались в потоке воздуха и помещались в аналогичные ёмкости с изопропанолом. После чего проводилась обработка подложек в ультразвуковой мойке при 70°C в течение 10 минут. Затем подложки высушивались в потоке воздуха и подвергались обработке под ультрафиолетовой (УФ) лампой в течение 15 минут. Далее подложки обдувались от пыли аргоном из баллона, и на них наносились органические слои.

2.2.3. Нанесение органических слоёв

Органические слои – PEDOT:PSS и активный слой – наносились методом центрифугирования (spin-coating) с помощью специальной установки (spincoater): очищенная подложка клалась на горизонтальный вращающийся столик с вакуумной присоской, затем сверху на неё капался раствор и столик с подложкой раскручивался до некоторой скорости и вращался некоторое время, пока не образуется плёнка. Сначала наносился слой PEDOT:PSS на подложки с ИТО вне бокса, водная суспензия PEDOT:PSS продавливалась на подложку через фильтр с диаметром пор 0.2 мкм. Количество раствора PEDOT:PSS на подложку 0.25 – 0.3 мл, время ускорения 4 с, скорость вращения 3000 об/мин, время вращения на данной скорости 120 с. Данные параметры позволяют получить полимерную плёнку PEDOT:PSS толщиной около 50 нм (по данным АСМ). Подложки после нанесения данного слоя подвергались отжигу на плитке при температуре 140°C в течение 15 мин для удаления остатков воды. Далее подложки помещались в герметичный перчаточный бокс, где имеется ещё одна установка для нанесения плёнок методом центрифугирования, на которой наносился активный слой из приготовленных заранее растворов. Количество раствора на один образец 0.15 – 0.2 мл, время ускорения 5 с, время вращения 120 с. Скорость вращения

выбиралась в зависимости от требуемой толщины и составляла 700 – 1500 об/мин, при этом толщина активного слоя получалась в диапазоне 40 – 140 нм в зависимости от скорости вращения и концентрации раствора. После нанесения активного слоя с помощью ватной палочки, смоченной толуолом, удалялась часть активного слоя, для того, чтобы был доступ к нижнему прозрачному электроду и контактными площадкам ИТО верхних электродов (Рис. 20, в центре). Далее подложки перемещались в другой бокс, в который интегрирована вакуумная установка для напыления металлических электродов.

2.2.4. Напыление металлических электродов

Напыление металлических электродов проводилось в вакуумной камере при остаточном давлении менее $6 \cdot 10^{-6}$ мбар. Образцы с нанесённым активным слоем помещались в специальный держатель, расположенный на высоте около 10 см над испарителем металла (сплава CaAl). В качестве испарителя применялась лодочка из вольфрама. Для напыления лодочка нагревалась током 20 – 30 А, скорость осаждения металла на образцы контролировалась кварцевым датчиком толщины и составляла 5 – 15 Å/с. Общая толщина слоя CaAl составляла порядка 100 нм. Напыление на образцы проводилось через теневые маски, которые позволяют сформировать 8 рабочих областей – пикселей (то есть 8 отдельных солнечных фотоэлементов) с площадью около $0,04 \text{ см}^2$ в форме кругов диаметром 2,2 мм с квадратными контактными площадками, а также контакт прозрачного электрода в форме прямоугольной полосы размером 20x2 мм (см. Рис. 20, справа). После напыления электродов некоторые образцы подвергались отжигу в инертной атмосфере аргона на плитке при температурах 60 – 140°C в течение 5 – 15 минут.

2.3. Измерение фотоэлектрических характеристик

Для измерения вольтамперных характеристик и спектров ВКЭ использовались экспериментальные установки, схематически изображённые на Рис. 21. Для измерения ВАХ и ВКЭ образец освещался со стороны стеклянной подложки через круглую диафрагму диаметром 2 мм (центры диафрагмы и пикселя совпадали). К контактной площадке пикселя и контакту прозрачного электрода прикладывались щупы прибора Keithley SourceMeter 2400, который является источником и

измерителем тока и напряжения. Данный прибор управлялся с помощью компьютера специальной программой, позволяющей снимать ВАХ в различных диапазонах напряжения с различным шагом, а также спектры ВКЭ. При измерении ВАХ освещение образца проводилось имитатором солнечного излучения Newport, мощность падающего на образец излучения составляла 3.14 мВт (что соответствует интенсивности 100 мВт/см²). Расчёт фактора заполнения и КПД проводился по формулам (1.1) и (1.2).

Для измерения ВКЭ в качестве падающего излучения использовался свет галогеновой лампы, пропущенный через монохроматор. Поворот дифракционной решетки монохроматора осуществлялся с помощью шагового двигателя, подключённого к компьютеру, что позволяет автоматизировано менять длину волны на выходе и измерять спектры. Для того чтобы исключить излучение на длинах волн, соответствующих вторым порядкам дифракции, измерения спектров проводились в двух различных диапазонах (400 – 600 нм и 600 – 900 нм) с использованием различных светофильтров (СЗС и ОС). Для определения спектров внешней квантовой эффективности сначала с помощью прибора Thorlabs PM100 измерялся спектр падающего излучения (зависимость мощности монохроматического излучения на уровне диафрагмы от длины волны), который затем пересчитывался в плотность потока фотонов $J_{\text{фотон}}(\lambda)$. Затем на диафрагму клался образец СФ, и измерялась зависимость тока короткого замыкания от длины волны $J_{\text{кз}}(\lambda)$. После чего по формуле (1.3) рассчитывался спектр ВКЭ.

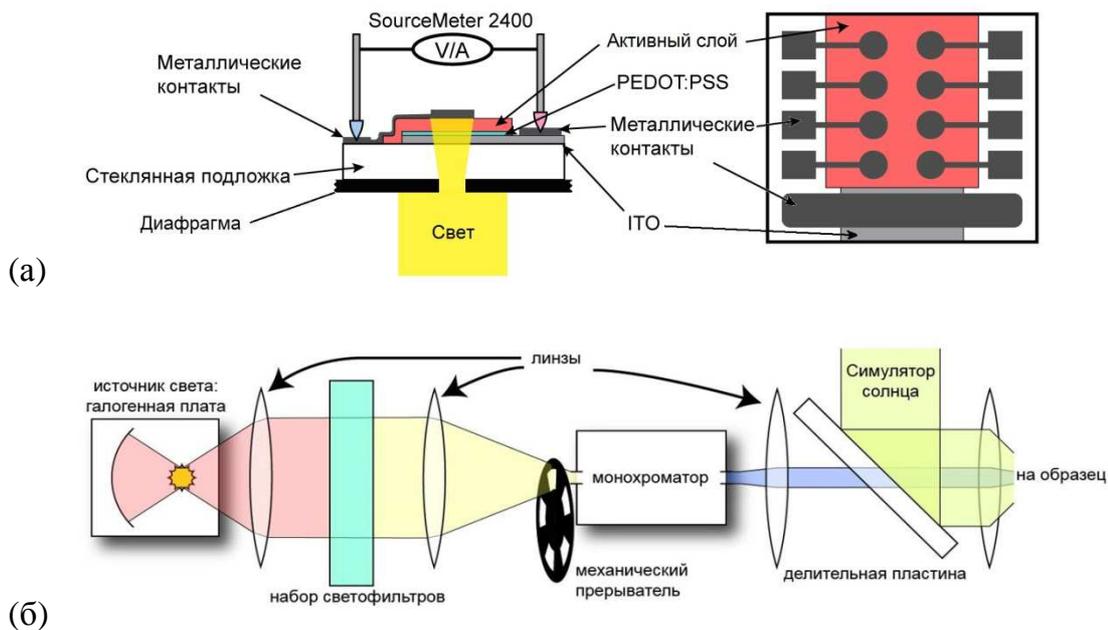


Рис. 21. Схематическое изображение образца солнечного фотоэлемента (а) и экспериментального стенда для измерения ВАХ и спектров ВКЭ (б).

2.4. Атомно-силовая микроскопия

Для исследования морфологии поверхности пленок и толщины полученного активного слоя применялись сканирующие зондовые микроскопы «Смена» и «ИНТЕГРА Спектра» производства компании NT-MDT, работающие в режиме прерывистого контакта. Использовались зонды марки NSG03 с длиной консольной балки (кантилевера) 135 мкм, радиусом закругления острия зонда 10 нм и резонансными частотами колебаний зонда в диапазоне 47 – 150 кГц. Перед началом измерений при помощи оптической системы выбиралась область, в которой будет производиться сканирование. Затем зонд подводился к поверхности, и устанавливались параметры сканирования – размер области сканирования (2x2 – 10x10 мкм), шаг (5 – 30 нм) и скорость сканирования (около 1 мкм/с). Изменением амплитуды колебаний зонда и величины усиления и обратной связи подбирались режимы, при которых достигалась наибольшая чувствительность и наименьшая величина шумов.

Для измерения толщины пленок на исследуемый образец иглой наносили царапину, а затем профиль царапины исследовался при помощи АСМ. Предполагалось, что игла царапает только органические слои, не повреждая слой

ITO. Толщина органических слоёв определялась как разность уровней на профиле царапины. Типичное изображение царапины на поверхности активного слоя, полученное с помощью оптического микроскопа, и её АСМ-профиль приведены на Рис. 22.

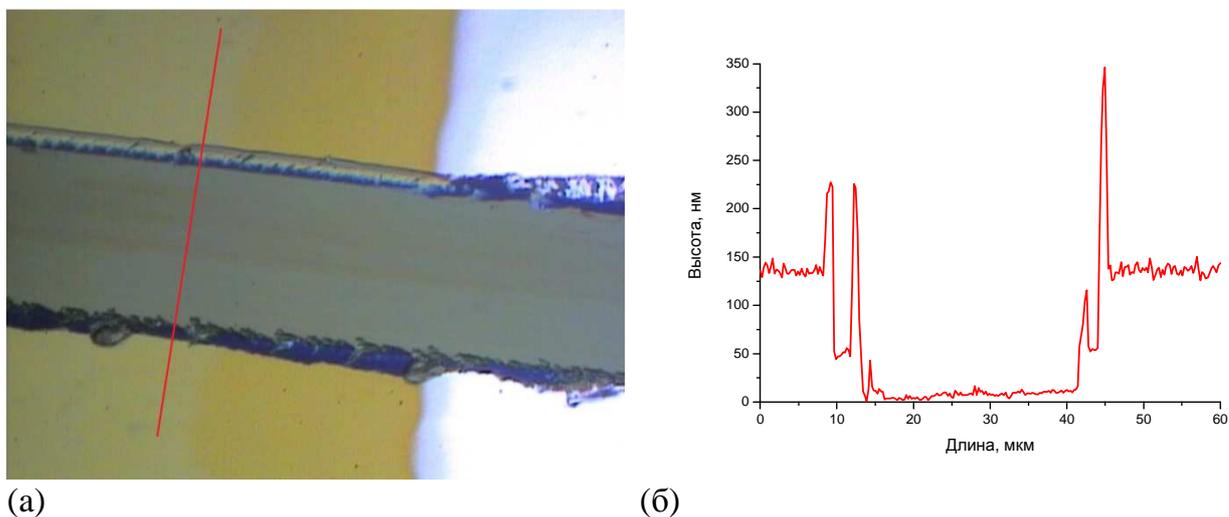


Рис. 22. (а) Полученное с помощью оптического микроскопа изображение царапины (горизонтальная серая широкая полоса по центру) на поверхности активного слоя СФ (области жёлтого цвета в центре и в правой части) вблизи края металлического электрода (области белого цвета в левой части); виден выступающий из под активного слоя слой PEDOT:PSS (синего цвета). Красной линией обозначено направление сканирования. (б) Профиль царапины, полученный с помощью АСМ.

2.5. Импеданс-спектроскопия

В настоящей работе было проведено экспериментальное исследование уровня легирования в РЗНТ с помощью метода импеданс-спектроскопии. Для исследования готовились образцы аналогичные образцам СФ, но содержащие только РЗНТ в активном слое и алюминий в качестве верхнего металлического электрода. Импеданс таких образцов измерялся с помощью импедансометра Z-1000P производства ООО «Элинс» (Рис. 23а). Образец подключался к прибору по двухэлектродной схеме (Рис. 23б).

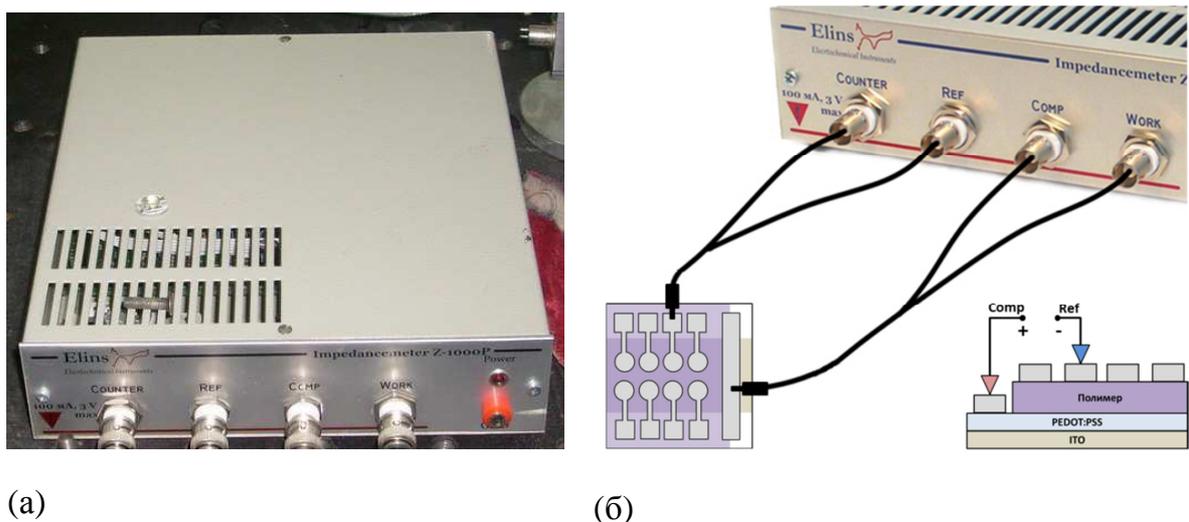


Рис. 23. Импедансометр Z-1000P (а) и схема подключения образца к прибору (б).

Для расчета зависимости ёмкости образца от напряжения смещения измерялся импеданс Z при различных напряжениях в некотором диапазоне. Импеданс измерялся на фиксированной низкой частоте $\omega=500$ Гц, амплитуда переменного сигнала бралась равной 25 мВ. Сначала проводились грубые измерения в диапазоне от -2 до 2 В с шагом 200 мВ для выявления диапазона напряжений, в котором обратный квадрат ёмкости ведет себя линейным образом. После этого импеданс образца измерялся в этом диапазоне с шагом 50 мВ. Из измеренных мнимой и действительной частей импеданса высчитывалась ёмкость образца по формуле

$$C = \frac{\text{Im}(Z)}{\omega(\text{Im}(Z)^2 + \text{Re}(Z)^2)} \quad (2.1)$$

Затем вычислялся обратный квадрат ёмкости, строились зависимости Мотта-Шоттки и проводилась аппроксимация линейного участка по формуле:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_s - V)}{S^2 e N_a \epsilon \epsilon_0}, \quad (2.2)$$

В качестве параметров аппроксимации выступали концентрация акцепторных примесей (примесей p -типа) N_a и высота барьера V_s . Площадь образца S при этом бралась равной 5,0 мм², а диэлектрическая проницаемость полимера ϵ бралась равной 3 [128].

ГЛАВА 3. Влияние легирования на характеристики органических солнечных фотоэлементов

В данной главе описаны результаты численного исследования эффекта легирования на фотоэлектрические характеристики органических СФ. Вначале даётся подробное описание математической модели и численных методов решения задачи, а также задаваемые (входные) параметры модели. Далее приводятся и обсуждаются собственно результаты моделирования для СФ с объёмным и планарным гетеропереходами. Также в данной главе обсуждаются полученные с помощью численного моделирования результаты для двухслойного СФ, показывающие, что фактор заполнения может превышать теоретический предел Шокли Квайссера для фактора заполнения неорганического СФ на основе p - n перехода. Кроме того, в настоящей главе приведены экспериментальные результаты исследования легирования p -типа в РЗНТ.

3.1. Численное моделирование

3.1.1. Математическая формулировка задачи

Для математического моделирования органического солнечного фотоэлемента с объёмным гетеропереходом модель, описанная в п. 1.3.3, была дополнена путём учёта влияния легирующих примесей. В результате распределения вдоль координаты x потенциала φ , концентраций электронов n и дырок p описываются системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (p - n + N_d - N_a) \\ \frac{1}{e} \frac{d}{dx} \left(\mu_n kT \frac{dn}{dx} + en \mu_n \frac{d\varphi}{dx} \right) + PG - (1 - P) \alpha (np - n_0 p_0) = 0 \\ \frac{1}{e} \frac{d}{dx} \left(\mu_p kT \frac{dp}{dx} - ep \mu_p \frac{d\varphi}{dx} \right) + PG - (1 - P) \alpha (np - n_0 p_0) = 0. \end{cases} \quad (3.1)$$

В этой системе для удобства сделана замена ϕ на $-\phi$. N_d, N_a – концентрации легирующих примесей донорного и акцепторного типов. Константа рекомбинации α зависит от подвижностей электронов и дырок по формуле Ланжевена (1.12). Система дополняется граничными условиями на контактах с металлическими электродами:

$$\begin{aligned} \phi(0) = 0, \phi(L) = \Phi_2 - \Phi_1 + V, \\ n(0) = N_c \exp\left\{\frac{e(\chi - \Phi_1)}{kT}\right\}, n(L) = N_c \exp\left\{\frac{e(\chi - \Phi_2)}{kT}\right\}, \\ p(0) = N_v \exp\left\{\frac{e(\Phi_1 - E_g - \chi)}{kT}\right\}, p(L) = N_v \exp\left\{\frac{e(\Phi_2 - E_g - \chi)}{kT}\right\}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Вероятность диссоциации связанных электронно-дырочных пар P зависит от напряжённости электрического поля $E = d\phi/dx$ и в случае фотоэлемента с объёмным гетеропереходом определяется выражениями (1.18)-(1.20):

$$\begin{aligned} P(E) = \int_0^{\infty} \frac{k_{\text{diss}}(a, E)}{k_{\text{diss}}(a, E) + k_{\text{рек}}} f(a_0, a) da, \\ k_{\text{diss}}(a, E) = \frac{3\alpha}{4\pi a^3} \exp\left\{-\frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 a kT}\right\} \cdot \frac{J_1(2\sqrt{-2b})}{\sqrt{-2b}}, b = \frac{e^3|E|}{8\pi\epsilon\epsilon_0 k^2 T^2}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

В модели двухслойного органического фотоэлемента с планарным гетеропереходом потенциал и концентрации носителей заряда описываются системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d^2\phi_i}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon_i\epsilon_0} (p_i - n_i + N_{d,i} - N_{a,i}) \\ \frac{1}{e} \frac{d}{dx} \left(\mu_{n,i} kT \frac{dn_i}{dx} + en_i \mu_{n,i} \frac{d\phi_i}{dx} \right) - \alpha_i (n_i p_i - n_0 p_0) = 0 \\ \frac{1}{e} \frac{d}{dx} \left(\mu_{p,i} kT \frac{dp_i}{dx} - ep_i \mu_{p,i} \frac{d\phi_i}{dx} \right) - \alpha_i (n_i p_i - n_0 p_0) = 0 \end{cases} \quad (3.4)$$

где $i = 1, 2$ – номер слоя, с граничными условиями:

$$\begin{aligned}
\varphi_1(0) &= 0, \varphi_2(L_1 + L_2) = \Phi_2 - \Phi_1 + U, \\
n_1(0) &= N_{c,1} \exp\left\{\frac{e(\chi_1 - \Phi_1)}{kT}\right\}, n_2(L_1 + L_2) = N_{c,2} \exp\left\{\frac{e(\chi_1 - \Phi_2)}{kT}\right\}, \\
p_1(0) &= N_{v,1} \exp\left\{\frac{e(\Phi_1 - E_{g,1} - \chi_1)}{kT}\right\}, \\
p_2(L_1 + L_2) &= N_{v,2} \exp\left\{\frac{e(\Phi_2 - E_{g,2} - \chi_2)}{kT}\right\}.
\end{aligned} \tag{3.5}$$

где L_1, L_2 – толщины слоёв.

Чтобы решить эту краевую задачу для двухслойного фотоэлемента, необходимо задать на границе слоёв условия сшивания неизвестных функций и их производных. Условия сшивания для потенциала получаются исходя из его непрерывности:

$$\varphi_1|_{x=L_1} = \varphi_2|_{x=L_1}. \tag{3.6}$$

Условия сшивания для производной потенциала получаются из непрерывности электрической индукции:

$$\varepsilon_1 \frac{d\varphi_1}{dx} \Big|_{x=L_1} = \varepsilon_2 \frac{d\varphi_2}{dx} \Big|_{x=L_1}. \tag{3.7}$$

Условия сшивания для концентраций электронов и дырок получаются исходя из термодинамического равновесия на границе, то есть непрерывности квазиуровней Ферми электронов и дырок и имеют вид:

$$n_1 \exp\left\{-\frac{e\chi_1}{kT}\right\} \Big|_{x=L_1} = n_2 \exp\left\{-\frac{e\chi_2}{kT}\right\} \Big|_{x=L_1}, \tag{3.8}$$

$$p_1 \exp\left\{\frac{e(\chi_1 + E_{g,1})}{kT}\right\} \Big|_{x=L_1} = p_2 \exp\left\{\frac{e(\chi_2 + E_{g,2})}{kT}\right\} \Big|_{x=L_1}. \tag{3.9}$$

Условия сшивания производных от концентраций получаются исходя из уравнений (1.26а)-(1.26б) и в них учитывается поверхностная генерация свободных носителей на границе слоёв и рекомбинация через границу:

$$\left(\mu_{n,2} kT \frac{dn_2}{dx} + en_2 \mu_{n,2} \frac{d\varphi_2}{dx} \right) \Big|_{x=L_1} - \left(\mu_{n,1} kT \frac{dn_1}{dx} + en_1 \mu_{n,1} \frac{d\varphi_1}{dx} \right) \Big|_{x=L_1} + ePG_X - \frac{e^2 h(1-P)(\mu_{n,2} + \mu_{p,1})}{3\epsilon\epsilon_0} n_2 p_1 \Big|_{x=L_1} = 0, \quad (3.10)$$

$$\left(\mu_{p,2} kT \frac{dp_2}{dx} - ep_2 \mu_{p,2} \frac{d\varphi_2}{dx} \right) \Big|_{x=L_1} - \left(\mu_{p,1} kT \frac{dp_1}{dx} - ep_1 \mu_{p,1} \frac{d\varphi_1}{dx} \right) \Big|_{x=L_1} + ePG_X - \frac{e^2 h(1-P)(\mu_{n,2} + \mu_{p,1})}{3\epsilon\epsilon_0} n_2 p_1 \Big|_{x=L_1} = 0. \quad (3.11)$$

Вероятность P диссоциации связанных электронно-дырочных пар в случае двухслойного фотоэлемента определяется формулами (1.18) и (1.27а)-(1.27в) и имеет вид:

$$P = \frac{k_{\text{дисс}}}{k_{\text{дисс}} + k_{\text{рек}}}, \quad (3.12а)$$

$$k_{\text{дисс}}(E) = \begin{cases} k_{\text{дисс}}(0) \cdot \frac{2}{M} \left[\exp[M] \left(1 - \frac{1}{M} \right) + \frac{1}{M} \right], E|_{x=L_1} < 0 \\ k_{\text{дисс}}(0) \cdot \frac{4}{M^2} \left(1 - \exp \left[-\frac{M^2}{4} \right] \right), E|_{x=L_1} > 0 \end{cases} \quad (3.12б)$$

$$M = \frac{e}{kT} \sqrt{\frac{e|E|}{\pi\epsilon\epsilon_0}} \Big|_{x=L_1}. \quad (3.12в)$$

Для того, чтобы рассчитать вольтамперную характеристику органического солнечного фотоэлемента решается соответствующая краевая задача при различных значениях напряжения на электродах V , входящего в граничные условия, и для каждого значения V вычисляется общая плотность тока через фотоэлемент $J=j_n+j_p$, плотности токов электронов $j_n(x)$ и дырок $j_p(x)$ вычисляются по формулам (1.7) и (1.8).

3.1.2. Алгоритм решения задачи

Уравнения непрерывности и уравнение Пуассона образуют самосогласованную систему уравнений, для численного решения которой нужны специальные методы.

В настоящей работе для решения краевых задач (3.1)-(3.2) и (3.4)-(3.5) использован метод итераций (метод последовательных приближений), впервые предложенный Гуммелем [129]. Этот метод заключается в следующем:

1. Сначала берётся некоторое начальное приближение неизвестных функций $\varphi^{(0)}(x)$, $n^{(0)}(x)$, $p^{(0)}(x)$. Это может быть, например, либо решение, полученное при предыдущем значении напряжения V , либо нулевые концентрации и постоянное поле:

$$n^{(0)}(x) = 0, \quad p^{(0)}(x) = 0, \quad \varphi^{(0)}(x) = (\Phi_2 - \Phi_1 + V) \frac{x}{L}. \quad (3.13)$$

2. Находится следующее $s+1$ -ое приближение для концентраций электронов $n^{(s+1)}(x)$ и дырок $p^{(s+1)}(x)$, путём решения уравнений непрерывности, в которых электрический потенциал $\varphi^{(s)}(x)$ считается известным (берётся его s -тое приближение):

$$\frac{d^2 n^{(s+1)}}{dx^2} + \frac{e}{kT} \frac{d}{dx} \left(n^{(s+1)} \frac{d\varphi^{(s)}}{dx} \right) - (1-P) \frac{e\alpha}{\mu_n kT} (n^{(s+1)} p^{(s)} - n_0 p_0) + P \frac{eG}{\mu_n kT} = 0, \quad (3.14)$$

$$\frac{d^2 p^{(s+1)}}{dx^2} - \frac{e}{kT} \frac{d}{dx} \left(p^{(s+1)} \frac{d\varphi^{(s)}}{dx} \right) - (1-P) \frac{e\alpha}{\mu_p kT} (n^{(s)} p^{(s+1)} - n_0 p_0) + P \frac{eG}{\mu_p kT} = 0. \quad (3.15)$$

Уравнения непрерывности записаны для случая фотоэлемента с объёмным гетеропереходом. В случае двухслойного элемента $G=0$ и множитель $(1-P)$ перед рекомбинационным членом отсутствует.

3. Используя найденные в п.2 концентрации $n^{(s+1)}(x)$ и $p^{(s+1)}(x)$, находится следующее, $s+1$ -ое, приближение для электрического потенциала $\varphi^{(s+1)}(x)$ путём решения уравнения Пуассона:

$$\frac{d^2 \varphi^{(s+1)}}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (p^{(s+1)} - n^{(s+1)} + N_d - N_a) \quad (3.16)$$

4. Далее повторяются п.2 и п.3 для $s=1,2,3,\dots$ до тех пор, пока не будет достигнута заданная точность.

5. После того, как получено решение, вычисляется плотность тока:

$$J = j_n + j_p = e\mu_n n^{(s+1)} \frac{d\varphi^{(s)}}{dx} + \mu_n kT \frac{dn^{(s+1)}}{dx} + e\mu_p p^{(s+1)} \frac{d\varphi^{(s)}}{dx} - \mu_p kT \frac{dp^{(s+1)}}{dx}. \quad (3.17)$$

6. Далее п.1-5 повторяются для других значений напряжения V (либо другого параметра, если мы хотим рассчитать зависимость тока короткого замыкания от этого параметра).

Блок-диаграмма данного метода показана на Рис. 24.

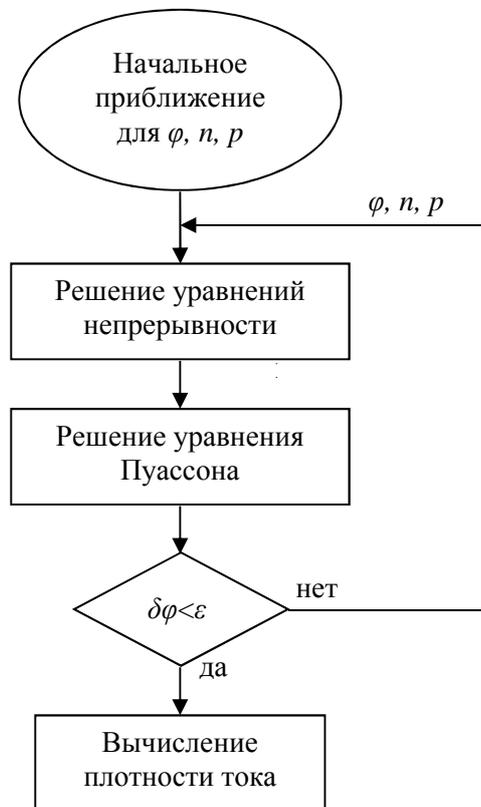


Рис. 24. Блок-диаграмма метода последовательных приближений.

В том случае, когда сходимость метода затруднена, использовался следующий подход. Вместо функций s -го приближения бралась комбинация функций s -го и $s-1$ -го приближений, например для потенциала:

$$\varphi^{(s)} \rightarrow q\varphi^{(s)} + (1-q)\varphi^{(s-1)}, \quad (3.18)$$

где параметр q меняется от 0 до 1. Чем меньше параметр q , тем медленнее сходимость, но и меньше вероятность развития неустойчивости решения.

3.1.3. Дискретизация

Отрезок от 0 до L по оси x , соответствующий толщине активного слоя, заменяется конечным набором точек $x_i=i \cdot h, i=0,1,\dots,N+1$, образующим сетку с шагом $h=L/(N+1)$. Неизвестные функции $\varphi(x), n(x), p(x)$ заменяются точечными функциями φ_i, n_i, p_i . Производные заменяются конечными разностями.

$$\left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_i \rightarrow \frac{\varphi_{i+1/2} - \varphi_{i-1/2}}{h}, \quad \left. \frac{dn}{dx} \right|_i \rightarrow \frac{n_{i+1/2} - n_{i-1/2}}{h}, \quad \left. \frac{dp}{dx} \right|_i \rightarrow \frac{p_{i+1/2} - p_{i-1/2}}{h}, \quad (3.19)$$

Значения электрического потенциала между узлами сетки берутся равными среднему между точками:

$$\left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_i \rightarrow \frac{\varphi_{i+1/2} - \varphi_{i-1/2}}{h} = \frac{\frac{\varphi_{i+1} + \varphi_i}{2} - \frac{\varphi_i + \varphi_{i-1}}{2}}{h} = \frac{\varphi_{i+1} - \varphi_{i-1}}{2h}. \quad (3.20)$$

Однако если поступить аналогичным образом для концентраций, то это может привести к серьёзным неустойчивостям, потому что концентрации могут изменяться очень быстро между узлами сетки. Шарфеттер и Гуммель предложили решение этой проблемы [130]. В их подходе электрический потенциал между узлами сетки полагался равным линейной функции, а напряжённость поля – постоянной, поэтому для концентраций носителей заряда получалась экспоненциальная зависимость между узлами сетки. Например, для концентраций электронов получается:

$$n(x \in [x_i, x_{i+1}]) = [1 - g_i(x, \varphi)]n_i + g_i(x, \varphi)n_{i+1}, \quad (3.21)$$

где функция $g_i(x, \varphi)$ определяется выражением:

$$g_i(x, \varphi) = \frac{1 - \exp\left(-e \frac{\varphi_{i+1} - \varphi_i}{kT} \frac{x - x_i}{h}\right)}{1 - \exp\left(-e \frac{\varphi_{i+1} - \varphi_i}{kT}\right)}. \quad (3.22)$$

Аналогичное выражение получается и для концентраций дырок.

Вторые производные дискретизируются следующим образом:

$$\left. \frac{d^2 n}{dx^2} \right|_i \rightarrow \frac{\left. \frac{dn}{dx} \right|_{i+1/2} - \left. \frac{dn}{dx} \right|_{i-1/2}}{h} = \frac{\frac{n_{i+1} - n_i}{h} - \frac{n_i - n_{i-1}}{h}}{h} = \frac{n_{i+1} - 2n_i + n_{i-1}}{h^2}. \quad (3.23)$$

В результате дискретизации основные уравнения из дифференциальных преобразуются в системы линейных алгебраических уравнений с трёхдиагональной матрицей, например для концентрации электронов получается

$$a_i n_{i-1} - c_i n_i + b_i n_{i+1} + f_i = 0, \quad i = 1, \dots, N, \quad (3.24)$$

где коэффициенты a_i , b_i , c_i и f_i определяются параметрами модели (температурой, подвижностями электронов и дырок, и т.п.), шагом сетки h и функциями на предыдущей итерации в методе последовательных приближений.

Для решения таких систем использовался метод прогонки [131, 132].

3.1.4. Задаваемые параметры

Численные значения задаваемых параметров модели для случая фотоэлемента с объёмным гетеропереходом приведены в Табл. 2. Параметры соответствуют органическому солнечному элементу, в котором в качестве донорного материала используется сопряжённый полимер поли-3-гексилтиофен (РЗНТ) и производное фуллерена РСВМ в качестве электронного акцептора [74, 75, 80].

Табл. 2. Численные значения задаваемых параметров, использованные при получении результатов численного моделирования вольтамперных характеристик органического солнечного фотоэлемента с объёмным гетеропереходом.

Параметр	Символ	Значение	Размерность
Толщина активного слоя	L	100	нм
Температура	T	300	К
Ширина запрещённой зоны	E_g	1.05	эВ
Электронное сродство	χ	4	эВ
Работа выхода левого электрода	Φ_1	5.05	эВ
Работа выхода правого электрода	Φ_2	4	эВ
Диэлектрическая проницаемость	ε	4	
Подвижность электронов в акцепторе	μ_n	$1 \cdot 10^{-7}$	$\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
Подвижность дырок в доноре	μ_p	$1 \cdot 10^{-7}$	$\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
Плотность состояний	N_c, N_v	$1 \cdot 10^{26}$	м^{-3}
Скорость генерации связанных пар	G	$9 \cdot 10^{27}$	$\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$
Размер связанной e/h пары	a_0	1.3	нм
Скорость рекомбинации	$k_{рек}$	$1 \cdot 10^4$	с^{-1}

В данной работе исследовался тонкий фотоэлемент с $L=100$ нм при комнатной температуре $T=300$ К. Ширина запрещённой зоны E_g модельного полупроводника, описывающего активный слой с объёмным гетеропереходом, соответствует разности НСМО акцептора (PCBM) и ВЗМО донора (P3HT). Работы выхода металлических электродов выбраны таким образом, что уровни Ферми в них совпадают по энергии с уровнями E_c и E_v полупроводника. ε – средняя по пространству диэлектрическая проницаемость активного слоя. Значения для подвижностей электронов μ_n в акцепторном материале (PCBM) и дырок μ_p в донорном материале (P3HT) взяты из экспериментальных данных [133, 134]; при данных значениях подвижностей КПД максимален [80]. Эффективные плотности состояний N_v для валентной зоны и зоны проводимости N_c выбраны одинаковыми, так как их точные значения неизвестны, а

их влияние на вольтамперные характеристики незначительно. Скорость генерации G связанных электронно-дырочных пар в единице объёма равна в данной модели количеству фотонов, поглощаемых в единицу времени в единице объёма (в предположении, что все экситоны достигают гетероперехода и расщепляются на нём) и предполагается постоянной в активном слое. Численное значение параметра G соответствует интенсивности падающего излучения 1000 Вт/м^2 .

В случае двухслойного фотоэлемента предполагалось, что донорный слой состоит из РЗНТ, а акцепторный слой – из РСВМ. Численные значения задаваемых параметров модели двухслойного фотоэлемента приведены в Табл. 3. Индекс 1 соответствует донорному слою, индекс 2 соответствует акцепторному слою. Скорость генерации связанных электронно-дырочных пар на границе слоёв G_x равна скорости диссоциации тех экситонов, которые образовались при поглощении фотонов в пределах длины диффузии $L_{diff}=10 \text{ нм}$ [50] от границы: $G_x=G \cdot L_{diff}=9 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1} \times 10^{-8} \text{ м} = 9 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Табл. 3. Численные значения задаваемых параметров, использованные при получении результатов численного моделирования вольтамперных характеристик двухслойного органического солнечного фотоэлемента.

Параметр	Символ	Значение	Размерность
Температура	T	300	К
Работа выхода левого электрода	Φ_1	5.05	эВ
Работа выхода правого электрода	Φ_2	4.0	эВ
Толщина донорного слоя	L_1	50	нм
Толщина акцепторного слоя	L_2	50	нм
Ширина запрещённой зоны	E_{g1}	1.85	эВ
	E_{g2}	2.1	эВ
Электронное сродство	χ_1	3.2	эВ
	χ_2	4	эВ
Диэлектрическая проницаемость	ε_1	3	
	ε_2	4	
Подвижность электронов	μ_{n1}	10^{-10}	$\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$
	μ_{n2}	10^{-7}	$\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$
Подвижность дырок	μ_{p1}	10^{-7}	$\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$
	μ_{p2}	10^{-10}	$\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$
Плотность состояний	$N_{c,v1,2}$	$1\cdot 10^{26}$	м^{-3}
Скорость поверхностной генерации пар	G_X	$9\cdot 10^{19}$	$\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$
Скорость диссоциации	$k_{\text{дисс}}(0)$	10^5	с^{-1}
Скорость рекомбинации	$k_{\text{рек}}$	$10^3; 10^6$	с^{-1}

Вычисления проводились для двух различных значений соотношения скоростей диссоциации при нулевом поле $k_{\text{дисс}}(0)$ и рекомбинации $k_{\text{рек}}$ связанных электронно-дырочных пар:

$$K = k_{\text{дисс}}(0) / k_{\text{рек}} \quad (3.25)$$

$K=100$ соответствует долгоживущим парам, а $K=0.1$ – короткоживущим.

3.2. Численное исследование возможности повышения эффективности за счёт легирования

Далее обсуждаются результаты моделирования для тока короткого замыкания, напряжения холостого хода, фактора заполнения вольтамперных характеристик и КПД двухслойного фотоэлемента и фотоэлемента с объёмным гетеропереходом полученные при различных значениях концентраций легирующих примесей.

3.2.1. Вольтамперные характеристики фотоэлементов с объёмным гетеропереходом

На Рис. 25а представлены рассчитанные вольтамперные характеристики фотоэлемента с объёмным гетеропереходом в темноте и при освещении с параметрами из Табл. 2 в отсутствии легирующих примесей. Вольтамперные характеристики в темноте и при освещении пересекаются в некоторой точке, как видно из Рис. 25б – их разность проходит через ноль. Этот факт объясняется тем, что при освещении по всему объёму активного слоя генерируются носители заряда, и поэтому сопротивление становится ниже, и вольтамперная характеристика при освещении идёт круче, чем темновая, и пересекает её в некоторой точке. Однако это не так для двухслойных фотоэлементов, как будет показано ниже.

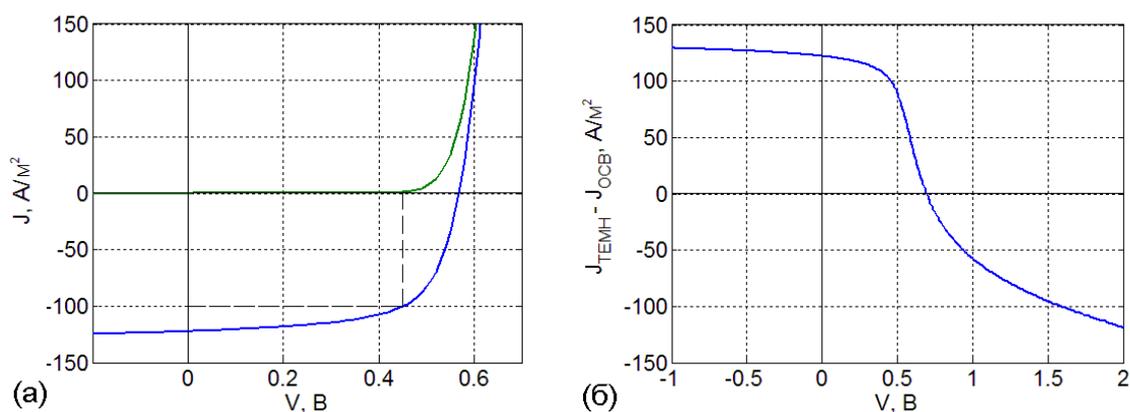


Рис. 25. Рассчитанные вольтамперные характеристики фотоэлемента с объёмным гетеропереходом в темноте (синяя кривая) и при освещении (зелёная кривая) (а) и их разность (б). Штриховыми линиями показана точка максимальной мощности.

В Табл. 4 приведены рассчитанные значения напряжения холостого хода (то есть напряжения на электродах при $J=0$), плотности тока короткого замыкания (при $V=0$), напряжения и плотности тока в точке максимальной мощности, фактора заполнения (определяемого формулой (1.1)) и коэффициента полезного действия (формула (1.2), интенсивность падающего излучения равна 1000 Вт/м^2).

Табл. 4. Характеристики фотоэлемента.

Напряжение холостого хода V_{xx} , В	0.568
Плотность тока короткого замыкания $J_{кз}$, А/м^2	122
Напряжение максимальной мощности V_m , В	0.45
Плотность тока максимальной мощности J_m , А/м^2	100
Фактор заполнения FF , %	65.9
Коэффициент полезного действия, %	4.51

Видно, что плотность тока и напряжение в точке максимальной мощности меньше, чем плотность тока короткого замыкания и напряжение холостого хода. Это объясняется тем, что при увеличении напряжения V на электродах напряжённость электрического поля в активном слое уменьшается, поэтому уменьшается скорость диссоциации связанных электронно-дырочных пар $k_{дисс}(E)$ и становится сравнимой с $k_{рек}$, и соответственно уменьшается скорость генерации свободных зарядов PG , а скорость их рекомбинации, равная $(1-P)\alpha(np-n_0p_0)$, увеличивается. Поэтому плотность фототока уменьшается по модулю при увеличении напряжения в четвёртом квадранте вольтамперной характеристики, и поэтому фактор заполнения меньше 100%.

Рассчитанные вольтамперные характеристики при различных концентрациях легирующих примесей акцепторного типа показаны на Рис. 26. В случае примесей донорного типа результаты получаются аналогичные.

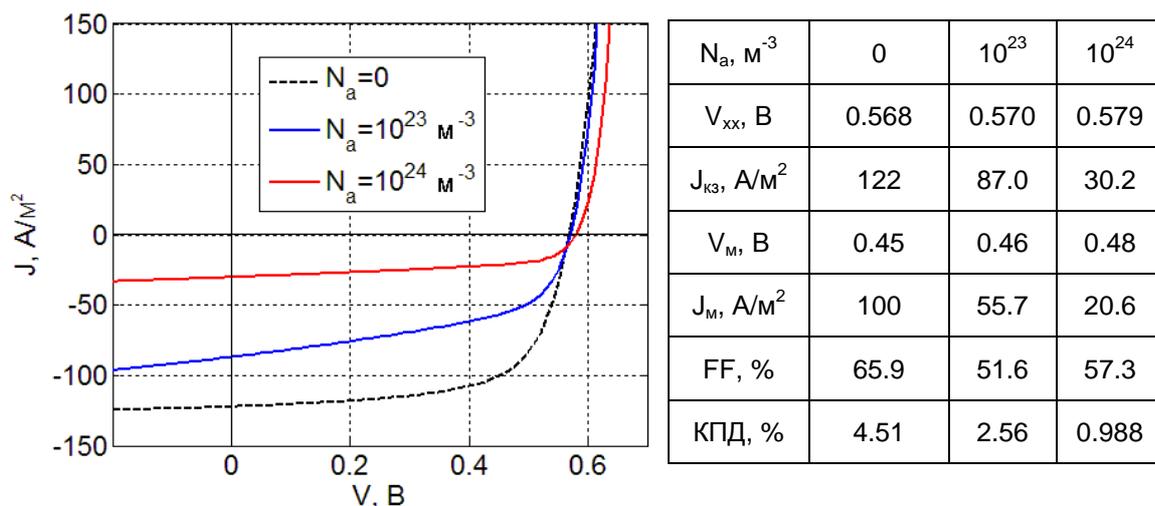


Рис. 26. Вольтамперные характеристики при различных концентрациях легирующих примесей акцепторного типа N_a .

Видно, что при введении примесей значительно уменьшается ток короткого замыкания, изменяется точка максимальной мощности и форма вольтамперных характеристик, а напряжение холостого хода меняется слабо. Для того чтобы объяснить такое влияние легирующих примесей на параметры фотоэлемента, рассмотрим подробнее процессы генерации, транспорта и рекомбинации зарядов на примере режима короткого замыкания.

На Рис. 27 приведены рассчитанные энергетические зонные диаграммы (аналогичные Рис. 10) фотоэлемента в режиме короткого замыкания в отсутствие примесей и при концентрации примесей акцепторного типа $N_a=10^{24} \text{ м}^{-3}$.

На Рис. 28 показаны напряжённости электрического поля в активном слое в отсутствие легирующих примесей и при легировании. Видно, что в отсутствие примесей энергетические уровни имеют почти постоянный наклон, так как по всей толщине активного слоя имеется ненулевая напряжённость электрического поля (Рис. 28, синие кривые), созданная электродами. При легировании акцепторного типа в активном слое имеется избыток свободных дырок. Вблизи правого электрода (с меньшей работой выхода) дырки переходят на этот электрод, в результате в области от 80 до 100 нм остаётся uncompensated отрицательный заряд, который создаёт электрическое поле, искривляющее энергетические уровни (Рис. 27б), то есть образуется барьер Шоттки [28]. В остальной области активного слоя электрическое

поле экранируется большим количеством свободных носителей и близко к нулю (Рис. 28, зелёная кривая).

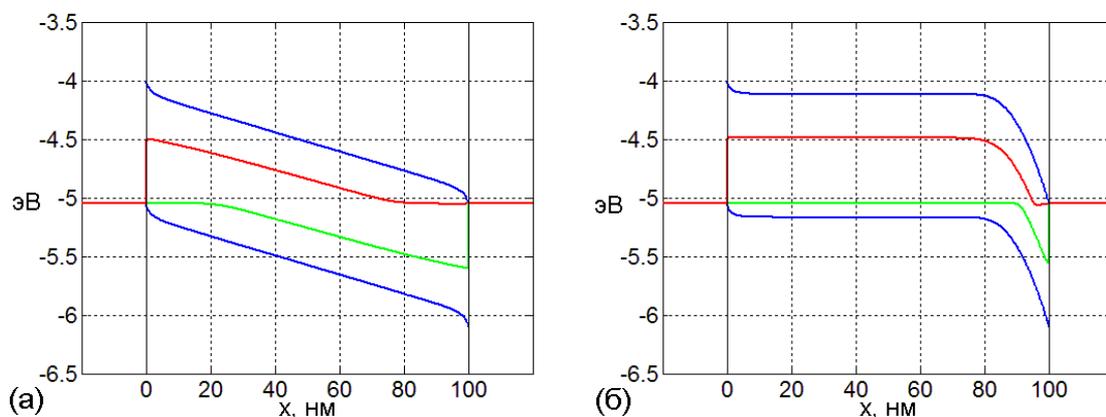


Рис. 27. Энергетические зонные диаграммы в режиме короткого замыкания при отсутствии легирующих примесей (а) и при концентрации примесей акцепторного типа $N_a=10^{24} \text{ м}^{-3}$ (б). Здесь и далее: вертикальные черные линии обозначают границы электродов, синие сплошные линии – уровни E_c и E_v , красная линия – квазиуровень Ферми для электронов, а зелёная линия – для дырок.

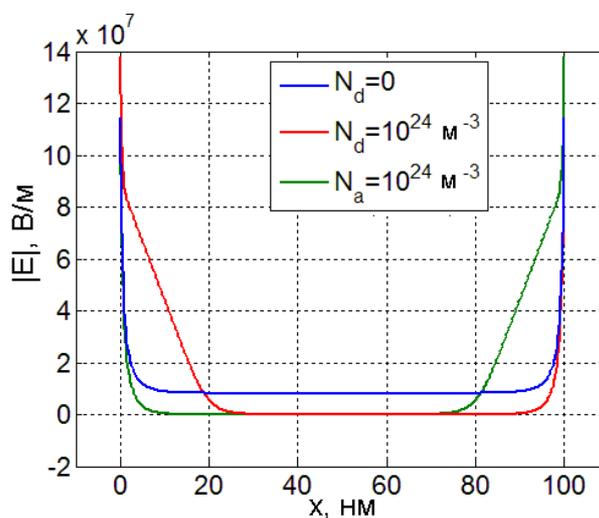


Рис. 28. Абсолютная величина напряжённости электрического поля $|E|$ в активном слое в режиме короткого замыкания в отсутствие легирования и при легировании примесями донорного и акцепторного типов.

Уменьшение напряжённости электрического поля в активном слое приводит к уменьшению скорости диссоциации связанных электронно-дырочных пар $k_{\text{дисс}}(E)$, и поэтому уменьшается скорость генерации (Рис. 29) свободных носителей PG , где P –

вероятность диссоциации связанных электронно-дырочных пар, G – скорость их генерации (формула (1.22)). Также уменьшение напряжённости поля ведёт к увеличению скорости бимолекулярной рекомбинации носителей заряда $(1-P)R=(1-P)\alpha(np-n_0p_0)$, потому что генерируемые носители заряда медленнее уходят из активного слоя и вероятность их рекомбинации увеличивается. На Рис. 29 показаны скорости генерации и рекомбинации носителей заряда в отсутствие легирования и при легировании.

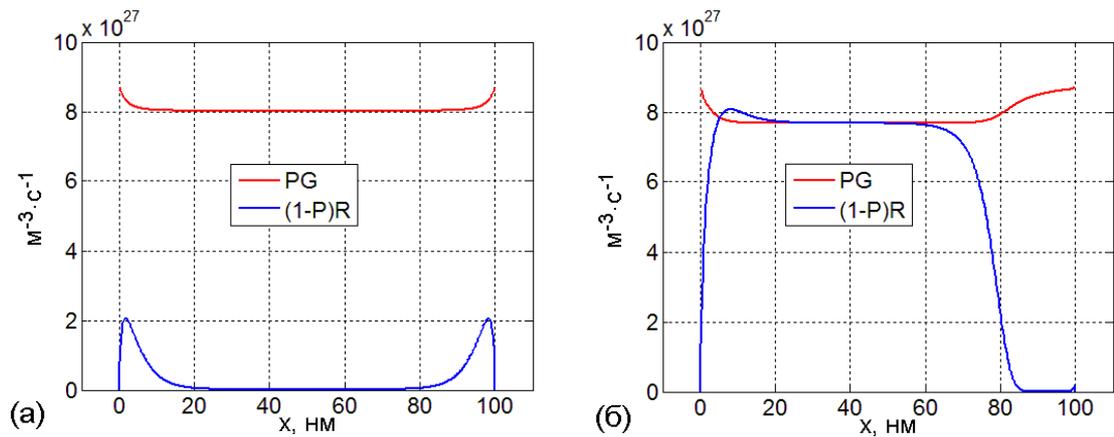


Рис. 29. Скорости генерации PG и рекомбинации $(1-P)R$ свободных носителей заряда в отсутствие легирования (а) и при концентрации легирующих примесей $N_d=10^{24} \text{ м}^{-3}$ (б).

В отсутствие примесей генерация носителей эффективно происходит по всему объёму активного слоя (Рис. 29а), а в присутствии легирующих примесей, в значительной области активного слоя генерация уравнивается рекомбинацией (Рис. 29б). Поэтому в первом случае плотности токов электронов и дырок почти линейно нарастают в активном слое от одного электрода до другого (Рис. 30а), а в случае легирования плотности токов нарастают только в той небольшой области, где напряжённость электрического поля отлична от нуля (Рис. 30б). Этим и объясняется уменьшение тока короткого замыкания при введении легирующих примесей.

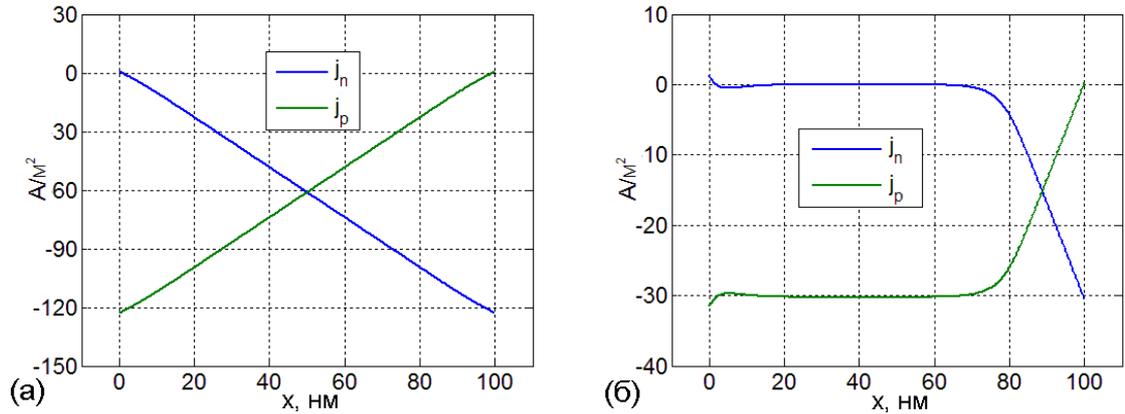


Рис. 30. Плотности токов электронов и дырок в активном слое в отсутствие легирования (а) и при концентрации легирующих примесей $N_a=10^{24} \text{ м}^{-3}$ (б).

На Рис. 31 представлены зависимости плотности тока короткого замыкания, напряжения холостого хода, фактора заполнения и КПД от концентрации легирующих примесей. При увеличении концентрации легирующих примесей от нуля до 10^{24} м^{-3} плотность тока короткого замыкания уменьшается приблизительно в четыре раза. Уменьшение КПД в основном обусловлено падением тока короткого замыкания. Слабое влияние легирующих примесей на напряжение холостого хода объясняется тем, что в режиме холостого хода напряжённость электрического поля в активном слое мала по сравнению с полем в режиме короткого замыкания, и поэтому изменение электрического поля, а, следовательно, и процессов генерации, рекомбинации и транспорта зарядов, под действием примесей мало.

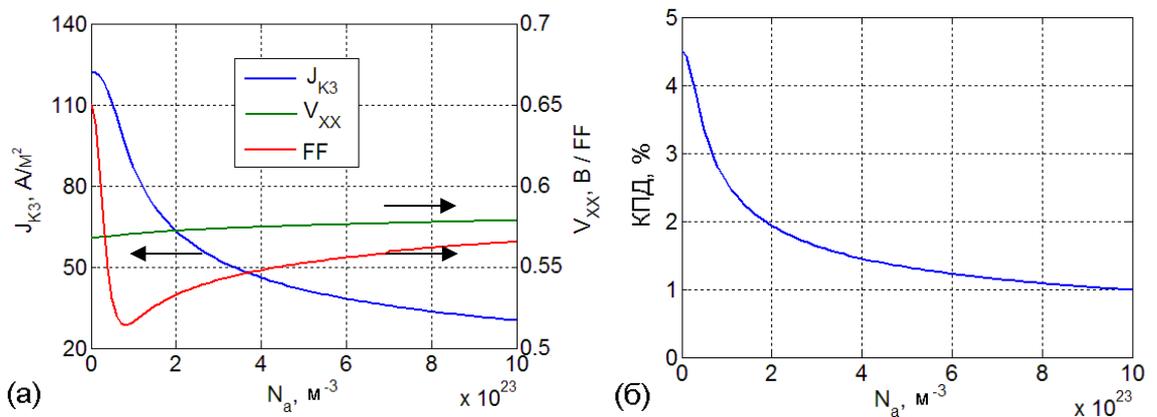
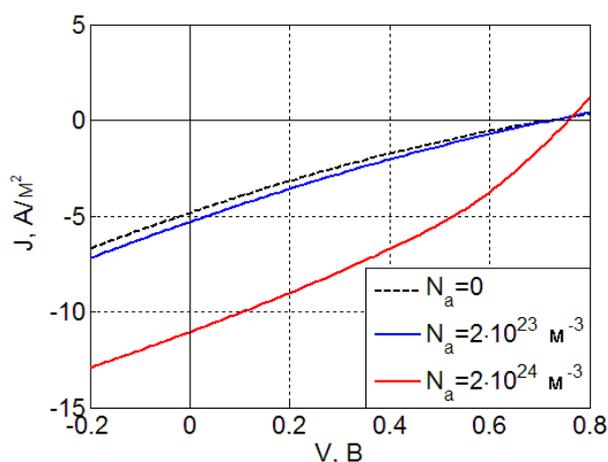


Рис. 31. Зависимости плотности тока короткого замыкания $J_{KЗ}$, напряжения холостого хода V_{XX} , фактора заполнения FF (а) и КПД (б) от концентрации легирующих примесей акцепторного типа N_a .

Здесь все расчёты были проведены для примесей акцепторного типа, т.к. этот тип легирования более характерен для органических полупроводников. Для примесей донорного типа зависимости параметров фотоэлемента от концентрации будут такие же, если значения задаваемых параметров будут симметричными относительно электронов и дырок (т.е. одинаковые подвижности $\mu_n=\mu_p$, плотности состояний $N_c=N_v$, и т.д.). Однако зависимости параметров фотоэлемента от концентрации примесей не будут одинаковыми для донорного и акцепторного типов легирования, например, в случае неравенства подвижностей электронов и дырок, как будет показано далее.

Случай низких подвижностей носителей зарядов. Выше было показано, что легирование ухудшает вольтамперные характеристики органических солнечных фотоэлементов с объёмным гетеропереходом с параметрами из Табл. 2. Однако при других значениях параметров вольтамперные характеристики могут быть улучшены при введении примесей. Далее рассмотрен случай низких подвижностей электронов и дырок $\mu_n=\mu_p=10^{-11}$ м²/(В·с), остальные параметры взяты из Табл. 2. На Рис. 32 показаны рассчитанные вольтамперные характеристики при различных концентрациях легирующих примесей.



N_a, M^{-3}	0	$2 \cdot 10^{23}$	$2 \cdot 10^{24}$
V_{xx}, B	0.723	0.728	0.758
$J_{K3}, \text{A/M}^2$	4.83	5.31	11.1
V_M, B	0.32	0.34	0.46
$J_M, \text{A/M}^2$	2.28	2.48	5.96
FF, %	20.9	22.1	33.1
КПД, %	0.073	0.076	0.27

Рис. 32. Вольтамперные характеристики в случае низких подвижностей ($\mu_n=\mu_p=10^{-11}$ м²/(В·с)) при различных концентрациях легирующих примесей акцепторного N_a типа.

Чтобы объяснить увеличение фототока органических солнечных фотоэлементов при легировании в этом случае, рассмотрим процессы генерации, переноса и

рекомбинации носителей заряда в активном слое на примере режима короткого замыкания. На Рис. 33 приведены рассчитанные энергетические зонные диаграммы фотоэлемента в отсутствии легирующих примесей и при легировании.

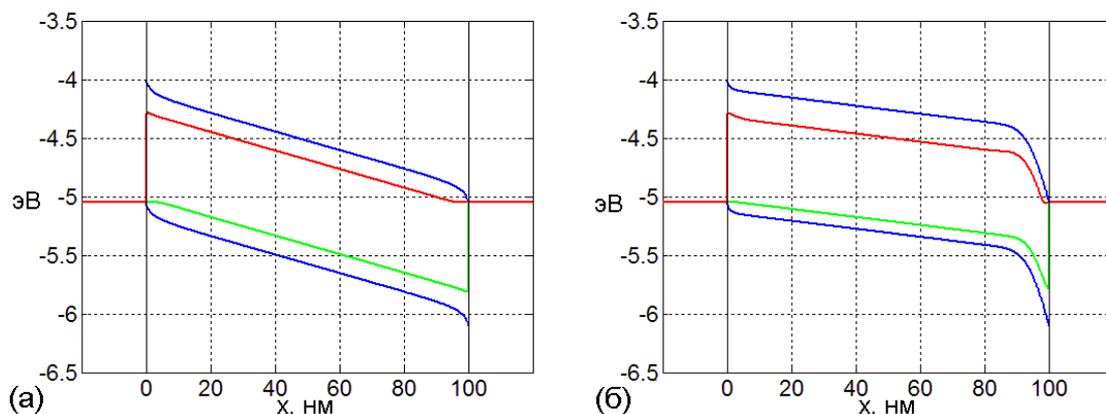


Рис. 33. Энергетические зонные диаграммы в случае низких подвижностей ($\mu_n=\mu_p=10^{-11}$ м²/(В·с)) в отсутствии легирования (а) и при концентрации легирующих примесей $N_a=2 \cdot 10^{24}$ м⁻³ (б).

Как и в случае $\mu_n=\mu_p=10^{-7}$ м²/(В·с), энергетические уровни в отсутствие легирования имеют постоянный наклон, потому что в активном слое имеется постоянное электрическое поле (Рис. 34, синяя кривая); при легировании уровни также искривляются вблизи правого электрода, и электрическое поле там значительно выше, чем в отсутствие легирования. Но в остальной части активного слоя электрическое поле отлично от нуля (Рис. 34, красная кривая), потому что хотя там имеется избыток свободных носителей, но их подвижность мала и они не могут существенно снизить электрическое поле.

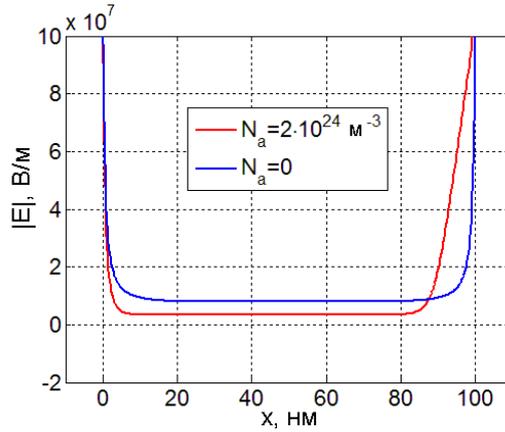


Рис. 34. Напряжённость электрического поля в активном слое в случае $\mu_n = \mu_p = 10^{11} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в отсутствии легирования и при концентрации легирующих примесей $N_a = 2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$.

Из-за того, что подвижности меньше на четыре порядка, чем в предыдущем случае, скорость диссоциации $k_{\text{diss}}(E)$ во столько же раз меньше, так как согласно формулам (1.19) и (1.12) $k_{\text{diss}}(E) \sim \mu_n + \mu_p$. Поэтому вероятность диссоциации электронно-дырочных пар $P(E)$ мала при той напряженности поля, которая имеется в отсутствии легирования: $P=0.31$ при $E=10^7 \text{ В/м}$. Однако при легировании, в области от 90 до 100 нм увеличивается напряжённость поля, следовательно значительно увеличивается вероятность $P(E)$, и это ведёт к увеличению скорости генерации свободных носителей заряда и уменьшению скорости их рекомбинации вблизи правого электрода (Рис. 35).

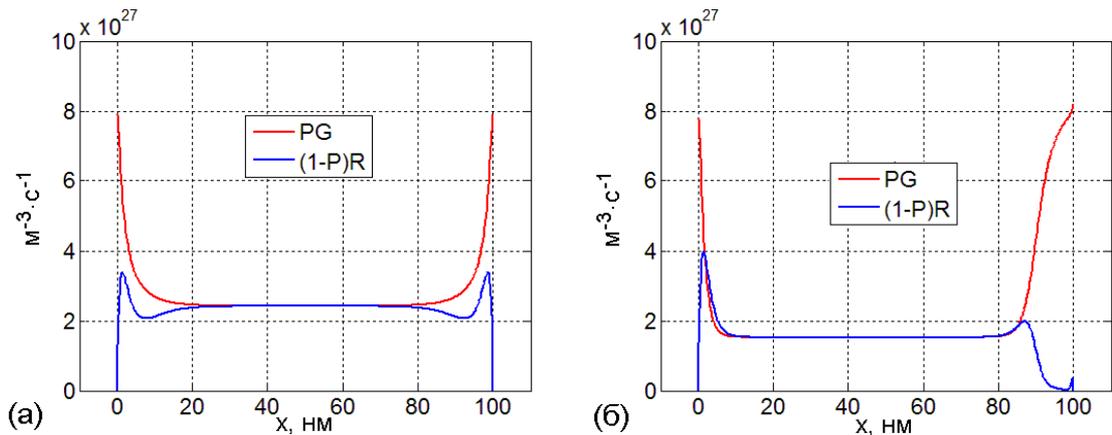


Рис. 35. Скорости генерации PG и рекомбинации $(1-P)R$ свободных носителей заряда в случае $\mu_n = \mu_p = 10^{11} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в отсутствии легирования (а) и при концентрации легирующих примесей $N_a = 2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ (б).

В отсутствие легирующих примесей генерация свободных носителей уравнивается их рекомбинацией почти во всём активном слое (Рис. 35а), потому что носители заряда очень медленны и не успевают достичь электродов. Поэтому плотности токов электронов и дырок нарастают по x медленно (Рис. 36а). При концентрации легирующих примесей $N_a=2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ скорость генерации PG в области от 90 до 100 нм в несколько раз больше, чем в отсутствие легирования, а при этом скорость рекомбинации $(1-P)R$ мала (Рис. 35б). Поэтому плотности токов электронов и дырок быстро нарастают в этой области (Рис. 36б) и результирующий ток короткого замыкания оказывается вдвое большим, чем в отсутствие легирования.

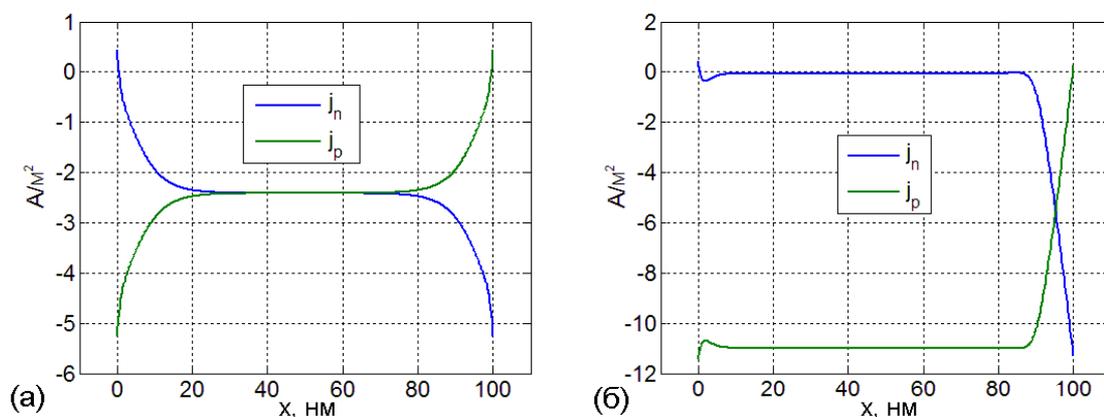


Рис. 36. Плотности токов электронов и дырок в случае $\mu_n=\mu_p=10^{-11} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ в отсутствие легирования (а) и при концентрации легирующих примесей $N_a=2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ (б).

Таким образом, характеристики органических солнечных фотоэлементов с объёмным гетеропереходом в случае низких подвижностей носителей зарядов увеличиваются при введении легирующих примесей. На Рис. 37 приведены рассчитанные зависимости плотности тока короткого замыкания, напряжения холостого хода, фактора заполнения и КПД от концентрации легирующих примесей акцепторного типа. Плотность тока короткого замыкания максимальна при концентрации $N_a=2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, а КПД достигает максимума при $N_a=3.4 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ и приблизительно в четыре раза больше, чем в отсутствие легирующих примесей. Также как и в предыдущем пункте, при донорном типе легирования зависимости

параметров органических солнечных фотоэлементов от концентрации будут такими же, как и в случае акцепторного типа легирования.

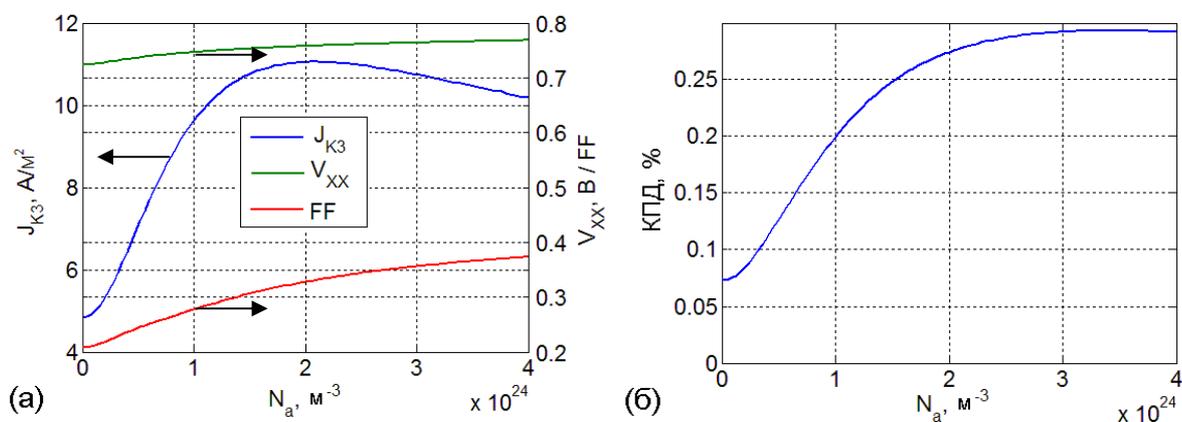


Рис. 37. Зависимости плотности тока короткого замыкания J_{K3} , напряжения холостого хода V_{XX} , фактора заполнения FF (а) и КПД (б) от концентрации легирующих примесей акцепторного типа N_a в случае низких подвижностей $\mu_n = \mu_p = 10^{-11} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Случай дисбаланса подвижностей электронов и дырок. Ещё один случай, когда легирующие примеси могут увеличить характеристики органических солнечных элементов 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 ухудшению характеристик фотоэлементов. На Рис. 38 показаны вольтамперные характеристики, рассчитанные при значениях задаваемых параметров из Табл. 2 (чёрная штриховая линия) и при $\mu_p = 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, то есть $\mu_p/\mu_n = 10^{-2}$ (синяя и красная линии). Ток короткого замыкания в случае равенства подвижностей имеет значение 122 А/м^2 , а КПД равен 4.51%; но когда подвижность дырок на два порядка меньше подвижности электронов, ток короткого замыкания равен 90 А/м^2 , а КПД 2.07%. Однако при введении примесей акцепторного типа $N_a = 6.1 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ ток короткого замыкания и КПД увеличиваются до 101 А/м^2 и 2.32% соответственно. То есть легирующие примеси могут частично компенсировать ухудшение характеристик фотоэлемента из-

за дисбаланса подвижностей. На Рис. 39 показаны зависимости параметров фотоэлемента от концентраций легирующих примесей обоих типов.

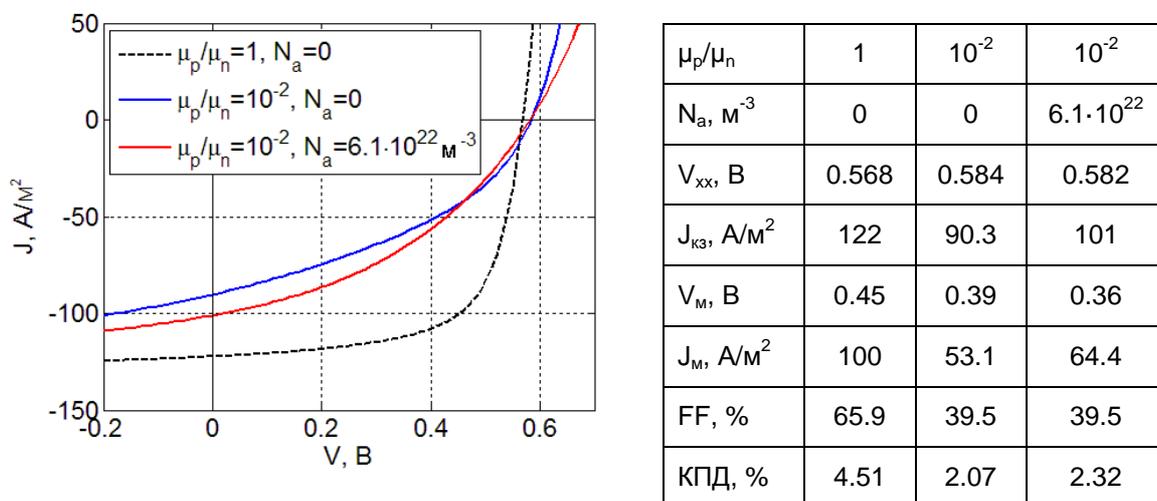


Рис. 38. Вольтамперные характеристики при дисбалансе подвижностей электронов и дырок ($\mu_p/\mu_n=10^{-2}$) в отсутствии легирования (синяя кривая) и при концентрации легирующих примесей $N_a=6.1 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ (красная кривая). Штриховой чёрной линией показана вольтамперная характеристика при балансе подвижностей ($\mu_p=\mu_n$) в отсутствии легирования.

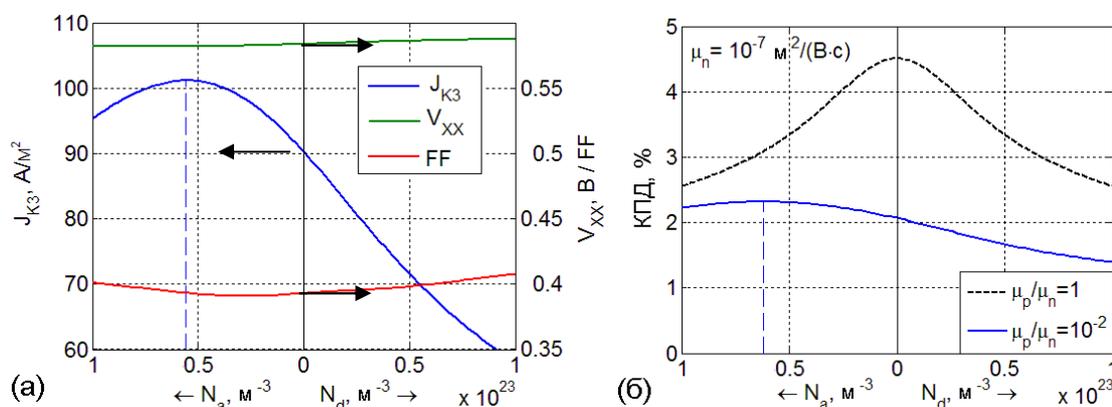


Рис. 39. Рассчитанные зависимости плотности тока короткого замыкания $J_{кз}$, напряжения холостого хода V_{xx} , фактора заполнения FF (а) и КПД (б) от концентрации легирующих примесей донорного N_d и акцепторного N_a типов при дисбалансе подвижностей электронов и дырок ($\mu_p/\mu_n=10^{-2}$). Чёрной штриховой линией показана зависимость КПД при балансе подвижностей ($\mu_p=\mu_n$).

Видно, что при дисбалансе подвижностей данные зависимости не симметричны, в отличие от случая равенства подвижностей (Рис. 39б, чёрная штриховая линия). Как и в предыдущих двух случаях, наибольшему влиянию легирования подвергается ток короткого замыкания. Максимум тока короткого замыкания наблюдается при $N_a=5.6 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$, максимум КПД при $N_a=6.1 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$.

Чтобы объяснить увеличение фототока в случае дисбаланса подвижностей при введении легирующих примесей, рассмотрим сначала причины уменьшения фототока при дисбалансе подвижностей электронов и дырок. На Рис. 40 представлено распределение концентраций электронов и дырок в активном слое при $\mu_p/\mu_n=10^{-2}$ в режиме короткого замыкания.

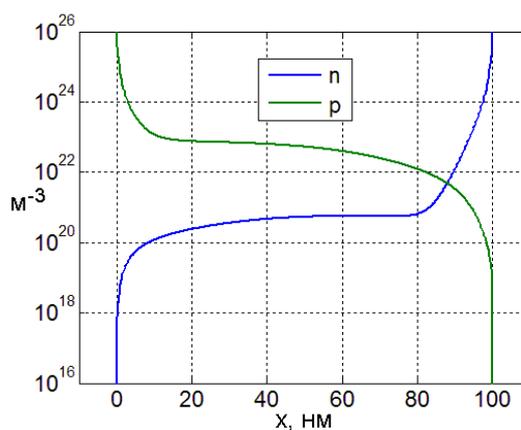


Рис. 40. Концентрации электронов n и дырок p в режиме короткого замыкания в случае дисбаланса подвижностей $\mu_p/\mu_n=10^{-2}$.

Видно, что концентрации дырок p имеют порядок 10^{23} м^{-3} и на два порядка больше концентрации электронов n в большей части активного слоя. Это происходит потому, что подвижность дырок на два порядка меньше подвижности электронов, генерируемые дырки под действием электрического поля гораздо медленнее покидают активный слой, чем электроны, и поэтому их концентрация больше. Такое различие в концентрациях приводит к образованию положительной плотности заряда, которая уменьшает электрическое поле в активном слое, тем самым уменьшая генерацию свободных носителей и увеличивая скорость их рекомбинации (Рис. 41а). Легирующие примеси акцепторного типа имеют постоянный отрицательный заряд (так как они захватили электроны из валентной зоны), который компенсирует заряд,

создаваемый медленными дырками, поэтому напряжённость электрического поля остаётся практически постоянной в активном слое.

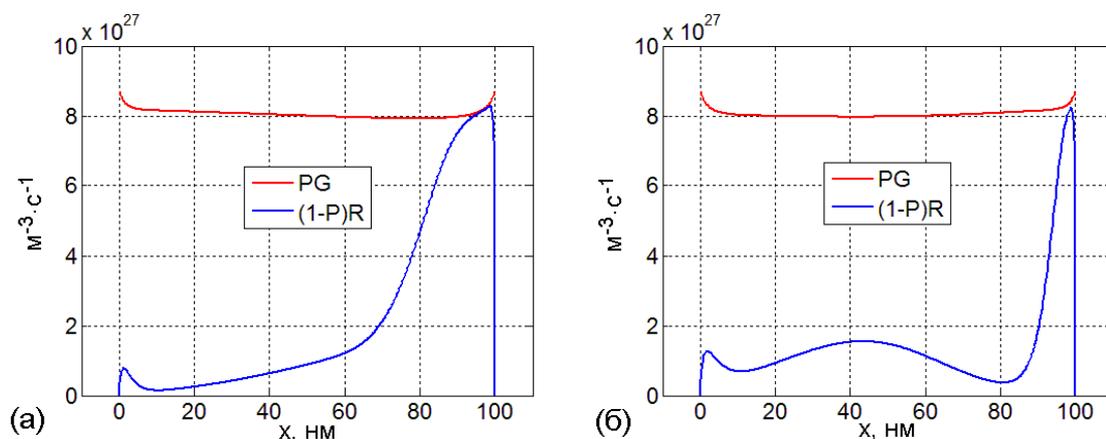


Рис. 41. Скорости генерации PG и рекомбинации $(1-P)R$ свободных носителей заряда при $\mu_p/\mu_n=10^{-2}$ в отсутствии примесей (а) и при концентрации примесей акцепторного типа $N_a=6.1 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ (б).

Таким образом, легирующие примеси частично подавляют рекомбинацию свободных носителей в активном слое (в области от 60 до 90 нм) (Рис. 41б). За счёт этого увеличивается ток короткого замыкания и КПД при введении легирующих примесей в фотоэлемент с дисбалансом подвижностей носителей заряда.

Неомические контакты. Далее рассмотрен случай влияния легирования на параметры органических солнечных фотоэлементов с объёмным гетеропереходом, когда работы выхода электродов подобраны неправильно, то есть уровни Ферми в металле не совпадают с ВЗМО донора на аноде или НСМО акцептора на катоде. В качестве прозрачного анода обычно используют смесь оксидов индия и олова (indium tin oxide, ИТО). Чтобы добиться соответствия работы выхода анода и ВЗМО донора (РЗНТ), между ИТО и активным слоем вводят плёнку полиэтилендиокситиофена полистиренсульфоната (PEDOT:PSS), работа выхода которого равна 5.0-5.1 эВ. Работа выхода ИТО лежит в диапазоне 4.2-4.75 эВ и зависит от метода обработки [135]. Таким образом, если использовать ИТО без промежуточного слоя PEDOT:PSS, то контакт с анодом будет неомическим. На Рис. 42 приведены энергетические диаграммы фотоэлементов в случае омических контактов (а), и когда работа выхода анода (левого электрода, инжектирующего дырки) $\Phi_I=4.3$ эВ (б). В последнем случае

на левом контакте для дырок образуется инжекционный барьер, и контакт становится неомическим.

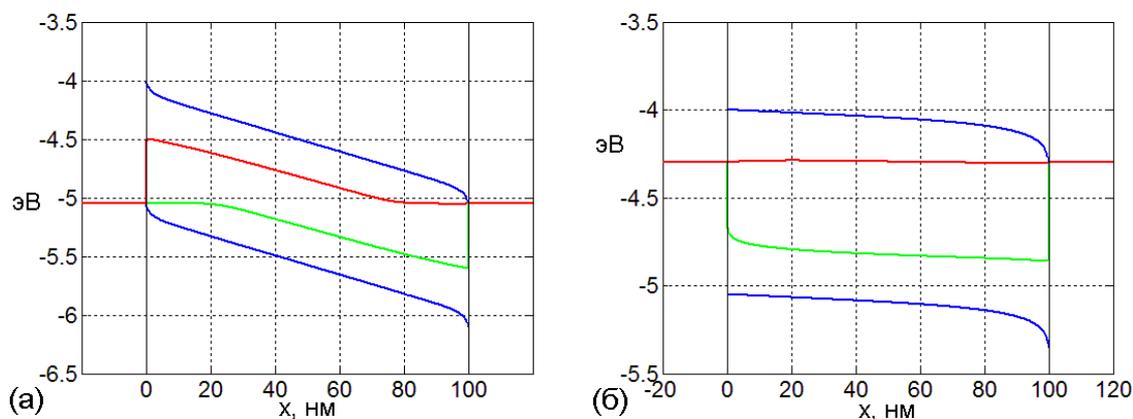


Рис. 42. Энергетические зонные диаграммы органического солнечного фотоэлемента в случае омических контактов $\Phi_I=5.05$ эВ (а) и при пониженной работе выхода левого электрода $\Phi_I=4.3$ эВ (б).

Из-за того, что разность работ выхода электродов в случае (б) ниже, чем при омических контактах, напряжённость электрического поля в активном слое уменьшается. Это ведёт к уменьшению эффективности генерации и транспорта свободных зарядов в активном слое, поэтому ток короткого замыкания, напряжение холостого хода и КПД значительно уменьшаются. Однако при введении легирующих примесей эти параметры могут быть увеличены. На Рис. 43 представлены вольтамперные характеристики.

На Рис. 44 представлены зависимости плотности тока короткого замыкания, напряжения холостого хода, фактора заполнения и КПД от концентраций легирующих примесей донорного и акцепторного типов в случае неомического контакта ($\Phi_I=4.3$ эВ).

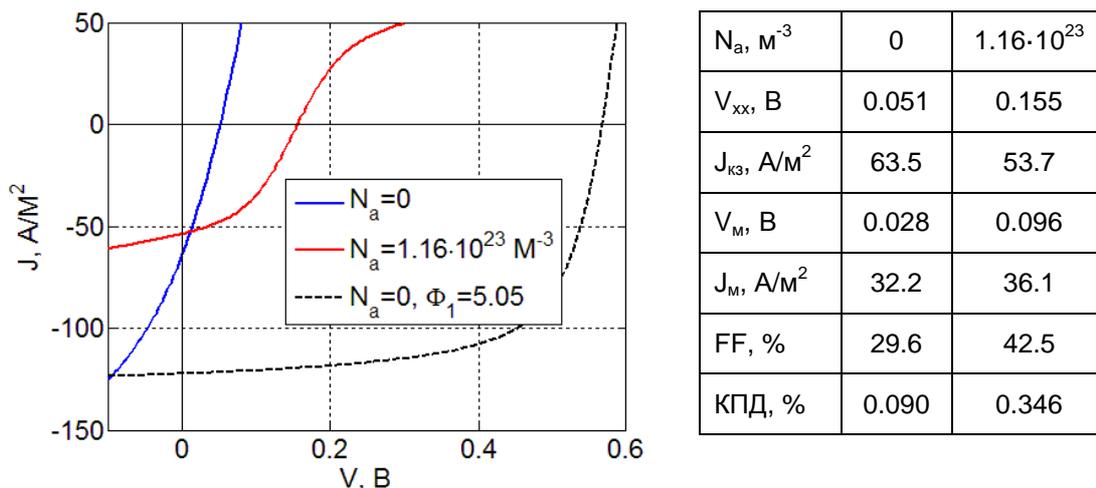


Рис. 43. Рассчитанные вольтамперные характеристики при $\Phi_I=4.3$ эВ в отсутствии легирования (синяя кривая) и при концентрации легирующих примесей акцепторного типа $N_a=1.16 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ (красная кривая). Для сравнения показана вольтамперная характеристика в случае омических контактов (чёрная штриховая линия).

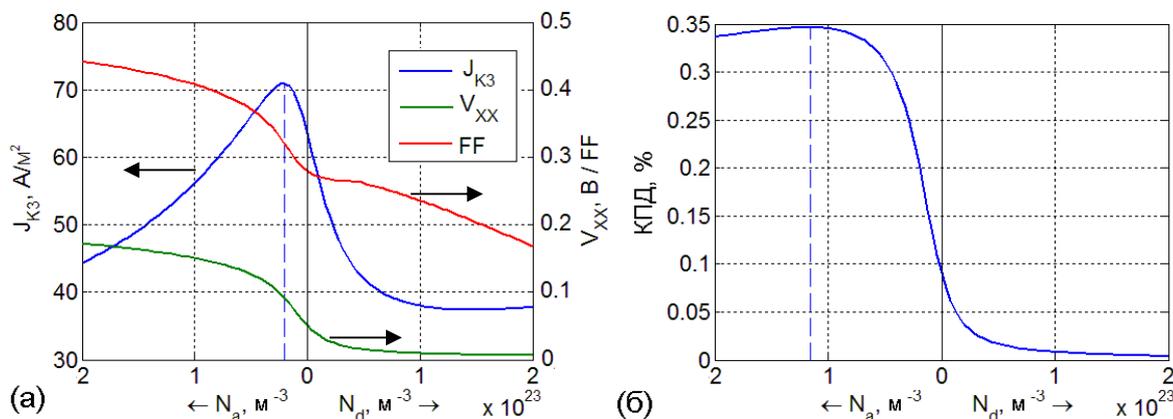


Рис. 44. Зависимости плотности тока короткого замыкания J_{K3} , напряжения холостого хода V_{XX} и фактора заполнения FF (а) и КПД (б) от концентраций легирующих примесей донорного N_d и акцепторного N_a типов при $\Phi_I=4.3$ эВ.

Видно, что увеличение параметров фотоэлемента происходит при введении примесей акцепторного типа. Это связано с образованием барьеров Шоттки вблизи обоих контактов (Рис. 45), что ведёт к увеличению электрического поля в активном слое и эффективности генерации и транспорта зарядов, как было показано выше. КПД максимален при $N_a=1.16 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ и в ~ 3.5 раз больше, чем в отсутствии легирования.

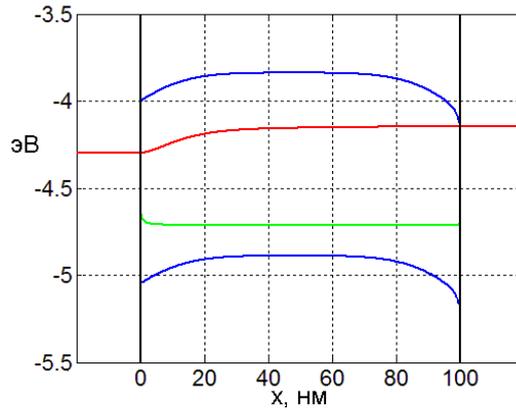


Рис. 45. Энергетическая зонная диаграмма в случае $\Phi_I=4.3$ эВ при концентрации легирующих примесей $N_a=1.16 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ в точке максимальной мощности.

3.2.2. Вольтамперные характеристики двухслойного органического солнечного фотоэлемента

На Рис. 46а приведены рассчитанные вольтамперные характеристики органических солнечных фотоэлементов с планарным гетеропереходом в темноте и при освещении в отсутствие легирующих примесей в случае долгоживущих связанных электронно-дырочных пар с $k_{рек}=10^3 \text{ с}^{-1}$, $K=100$ (формула (3.25)), задаваемые параметры взяты из Табл. 3. Вольтамперные характеристики при освещении и в темноте не пересекаются как в случае фотоэлемента с объёмным гетеропереходом – их разность не переходит через ноль (Рис. 46б). Это связано с тем, что при освещении генерация зарядов происходит только на границе слоёв, а в объёме активного слоя концентрации носителей заряда, и соответственно проводимости при высоких напряжениях будут почти одинаковыми и в темноте, и при освещении. Поэтому вольтамперные характеристики будут иметь одинаковый наклон при увеличении напряжения, а их разность асимптотически будет стремиться к нулю.

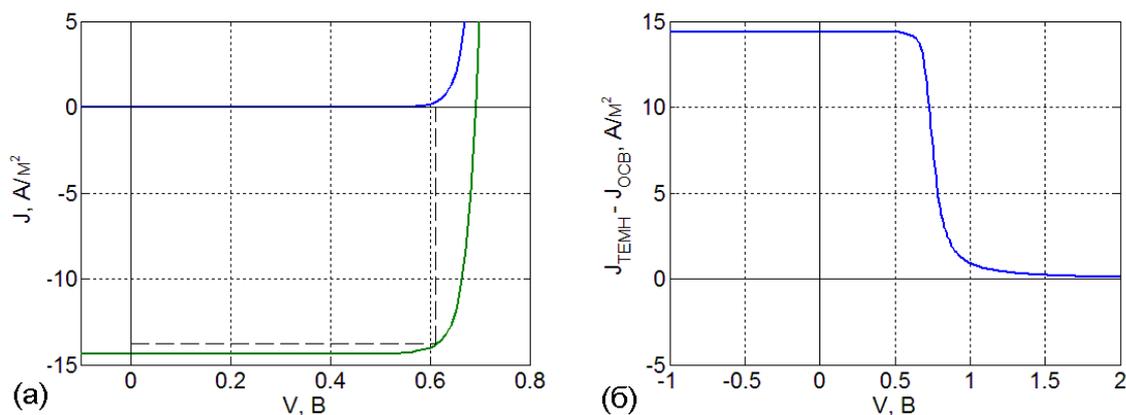


Рис. 46. Рассчитанные вольтамперные характеристики двухслойного органического фотоэлемента в темноте (синяя кривая) и при освещении (зелёная кривая) при отсутствии легирования, штриховыми линиями показана точка максимальной мощности (а). Разность темновой ВАХ и ВАХ при освещении (б).

Рассчитанные характеристики двухслойного фотоэлемента – плотность тока короткого замыкания, напряжение холостого хода, напряжение и плотность тока в точке максимальной мощности, фактор заполнения вольтамперной характеристики и КПД приведены в Табл. 5.

Табл. 5. Характеристики двухслойного фотоэлемента.

Напряжение холостого хода $V_{ох}$, В	0.689
Плотность тока короткого замыкания $J_{кз}$, A/m^2	14.4
Напряжение максимальной мощности V_m , В	0.61
Плотность тока максимальной мощности J_m , A/m^2	13.8
Фактор заполнения FF , %	86.3
Коэффициент полезного действия, %	0.844

Плотность тока короткого замыкания почти на порядок ниже, чем для фотоэлемента с объёмным гетеропереходом, потому что в фотоэлементе с объёмным гетеропереходом все генерируемые под действием света экситоны достигают гетероперехода и расщепляются на электрон и дырку. В двухслойном фотоэлементе вклад в фототок дают только те экситоны, которые образуются в пределах длины диффузии от границы слоёв. Длина диффузии на порядок меньше толщины активного

слоя, поэтому ток короткого замыкания на порядок ниже, чем в фотоэлементе с объёмным гетеропереходом.

Фактор заполнения для двухслойного фотоэлемента выше, чем для фотоэлемента с объёмным гетеропереходом. Это объясняется тем, что каждый слой двухслойного фотоэлемента содержит только один тип носителей заряда – донорный слой содержит дырки, акцепторный слой – электроны. Концентрации неосновных носителей пренебрежимо малы. Поэтому рекомбинация в толще слоёв отсутствует (рекомбинация происходит только на границе слоёв), все генерируемые носители достигают электродов. Поэтому плотность фототока слабо зависит от напряжения, вольтамперная характеристика имеет почти прямоугольный вид и фактор заполнения существенно выше.

Легирование основными носителями. Далее рассмотрено влияние легирующих примесей на характеристики двухслойных фотоэлементов с короткоживущими связанными электронно-дырочными парами с $k_{рек}=10^6 \text{ с}^{-1}$, $K=0.1$ (3.25) для случая, когда слой, проводящий электроны (акцепторный слой) легируется примесями n -типа (донорного типа), а слой, проводящий дырки (донорный слой) легируется примесями p -типа (акцепторного типа). На Рис. 47 показаны вольтамперные характеристики для случая короткоживущих связанных электронно-дырочных пар при различных концентрациях легирующих примесей.

Из Рис. 47 видно, что при таком введении примесей ток короткого замыкания, напряжение холостого хода и фактор заполнения увеличиваются, при концентрации примесей 10^{24} м^{-3} вольтамперная характеристика становится практически такой же, как и в случае долгоживущих связанных электронно-дырочных пар (Рис. 46а).

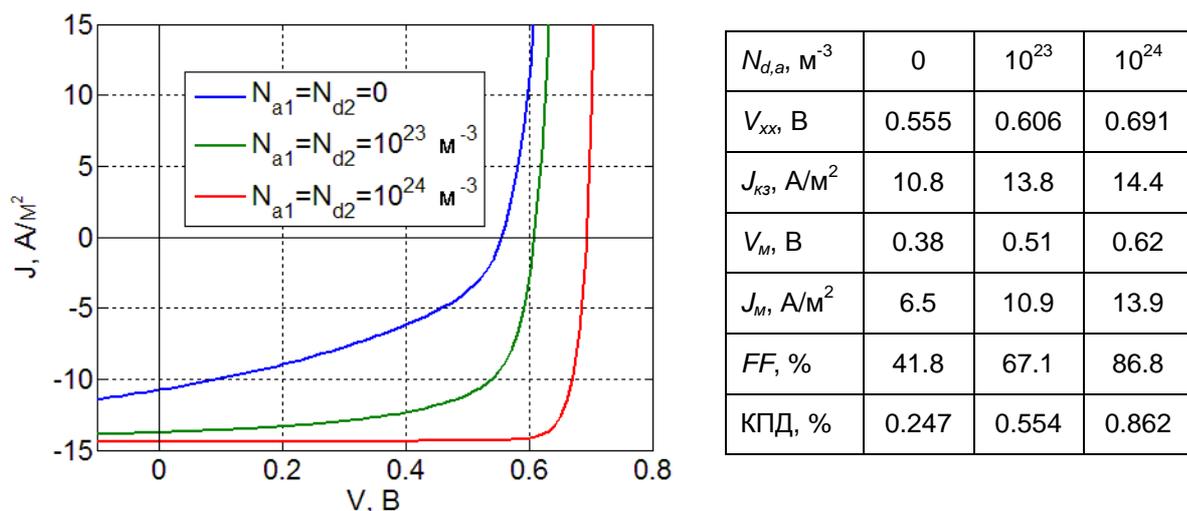


Рис. 47. Рассчитанные вольтамперные характеристики двухслойного фотоэлемента при $K=0.1$ при различных концентрациях легирующих примесей.

Чтобы объяснить такое влияние примесей на вольтамперные характеристики в этом случае, рассмотрим влияние на примере режима короткого замыкания. На Рис. 48 показаны рассчитанные энергетические зонные диаграммы двухслойного фотоэлемента в режиме короткого замыкания.

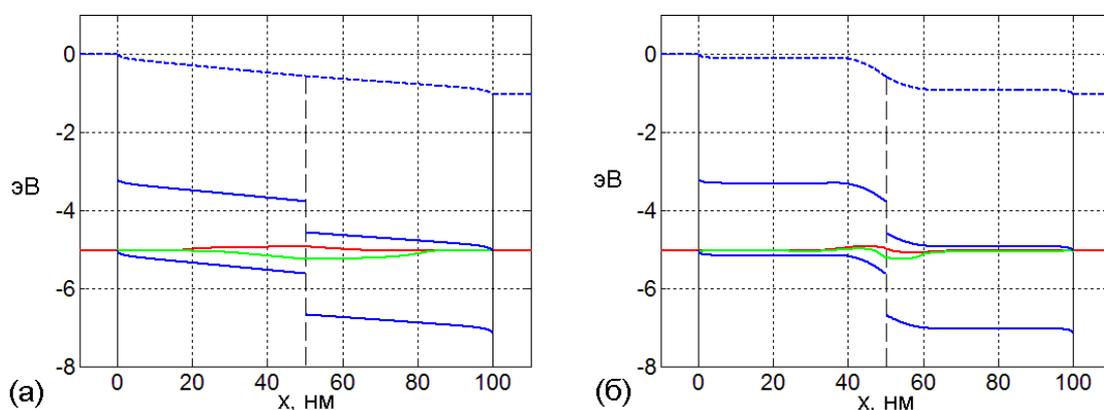


Рис. 48. Энергетические зонные диаграммы двухслойного фотоэлемента в отсутствии легирования (а) и при легировании (б). Левый (донорный) слой легирован примесями акцепторного типа $N_{a1}=10^{24} \text{ м}^{-3}$, а правый (акцепторный) слой легирован примесями донорного типа $N_{d2}=10^{24} \text{ м}^{-3}$. Вертикальная черная штриховая линия обозначает границу слоёв ($x=50 \text{ нм}$).

В отсутствие легирования в активном слое присутствует небольшое количество свободных носителей, наклон энергетических уровней и электрическое поле

постоянны по x . Если слои легированы основными носителями, то вблизи контакта слоёв дырки из донорного слоя переходят в акцепторный и рекомбинируют там с электронами; и наоборот, электроны из акцепторного слоя переходят в донорный и рекомбинируют с дырками. В результате вблизи границы слоёв образуется uncompensated объёмный заряд: отрицательный в донорном слое и положительный в акцепторном слое. Этот заряд создаёт электрическое поле, которое искривляет энергетические уровни как показано на Рис. 48б; это явление аналогично образованию p - n -перехода. Изменение напряжённости электрического поля на границе слоёв при изменении концентрации легирующих примесей показано на Рис. 49.

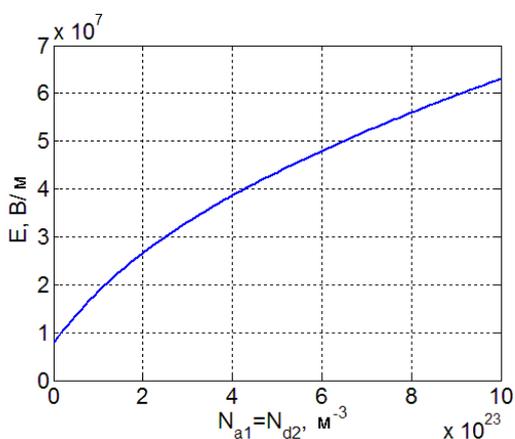


Рис. 49. Зависимость напряжённости поля на границе слоёв от концентрации легирующих примесей.

Напряжённость электрического поля на границе слоёв увеличивается при увеличении концентраций примесей. Это приводит к увеличению скорости диссоциации связанных электронно-дырочных пар на границе слоёв $k_{дисс}(E)$ согласно формуле (1.27а). Так как мы рассматриваем случай короткоживущих пар $k_{дисс}(0)/k_{рек}=0.1$, при некотором значении концентраций примесей $k_{дисс}(E)$ становится больше $k_{рек}$, и тогда почти все связанные электронно-дырочные пары диссоциируют на свободные электроны и дырки, а рекомбинация через границу подавляется. Поэтому ток короткого замыкания (Рис. 50), а так же и другие характеристики увеличивается и стремится к максимальному значению, равному $eG_x=1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 9 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}=14.4 \text{ А/м}^2$.

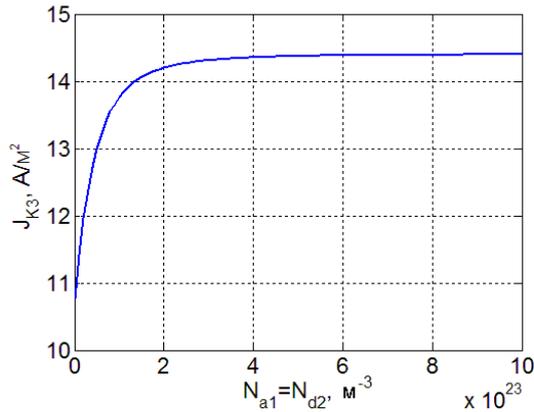


Рис. 50. Зависимость тока короткого замыкания от концентрации легирующих примесей.

Зависимости плотности тока короткого замыкания и других параметров (напряжения холостого хода, фактора заполнения и КПД) двухслойных фотоэлементов от концентраций легирующих примесей показаны на Рис. 51.

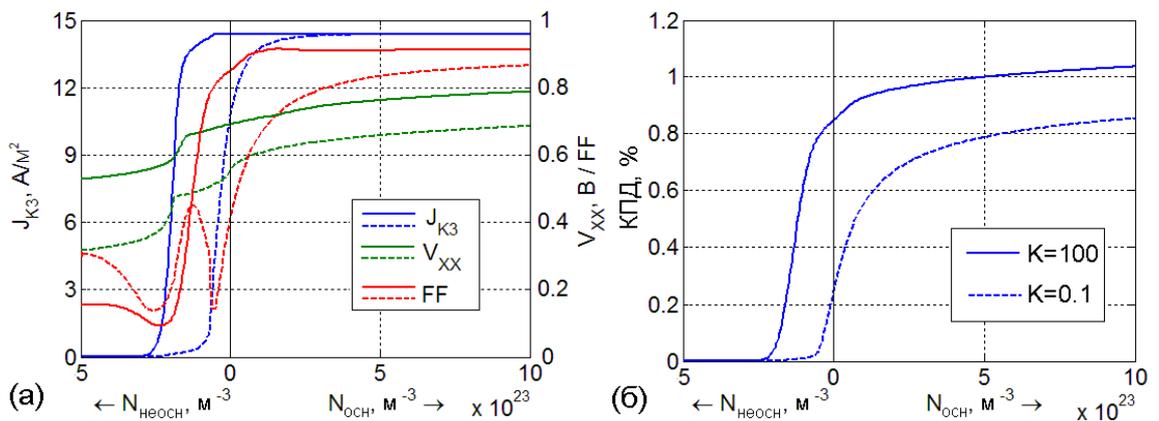


Рис. 51. Зависимости плотности тока короткого замыкания J_{K3} , напряжения холостого хода V_{XX} , фактора заполнения FF (а) и КПД (б) от концентраций легирующих примесей при легировании слоёв основными носителями $N_{осн} \equiv N_{a1} = N_{d2}$ и неосновными носителями $N_{неосн} \equiv N_{d1} = N_{a2}$. Сплошные линии соответствуют случаю долгоживущих связанных электронно-дырочных пар ($K=100$), штриховые линии соответствуют случаю $K=0.1$.

В рассмотренном выше случае короткоживущих связанных электронно-дырочных пар ($K=0.1$) ток короткого замыкания, напряжение холостого хода, фактор заполнения и КПД (штриховые линии) увеличиваются с концентрациями примесей

при легировании основными носителями. В случае долгоживущих пар ($K=100$) изменение этих параметров более слабое: ток короткого замыкания уже при нулевой концентрации почти равен своему максимальному значению, рост КПД с концентрациями обусловлен в основном увеличением напряжения холостого хода. Нужно заметить, что фактор заполнения (сплошная красная кривая) составляет более 90%, что выше теоретического предела Шокли-Квайссера для FF неорганических СФ; данный эффект будет подробно рассмотрен в следующем параграфе. При легировании неосновными носителями (донорный слой легируется примесями донорного типа, а акцепторный слой примесями акцепторного типа) в случае $K=0.1$ ток короткого замыкания и КПД быстро убывают с концентрациями. При $K=100$ сначала уменьшается фактор заполнения (сплошная красная кривая), а напряжение холостого хода и ток короткого замыкания начинают быстро убывать при более высоких концентрациях легирующих примесей $N_{неосн} > 2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Случай легирования неосновными носителями при $K=100$ подробнее рассмотрен ниже.

Легирование неосновными носителями. Рассмотрим влияние легирующих примесей в случае долгоживущих связанных электронно-дырочных пар ($K=100$). Если же легировать слои неосновными носителями, то есть слой, проводящий дырки, (донорный слой) легировать примесями n -типа (донорного типа), а слой, проводящий электроны, (акцепторный слой) – примесями p -типа (акцепторного типа), то это приведёт к существенным изменениям формы вольтамперной характеристики. На Рис. 52 показана рассчитанная вольтамперная характеристика при таком варианте легирования слоёв.

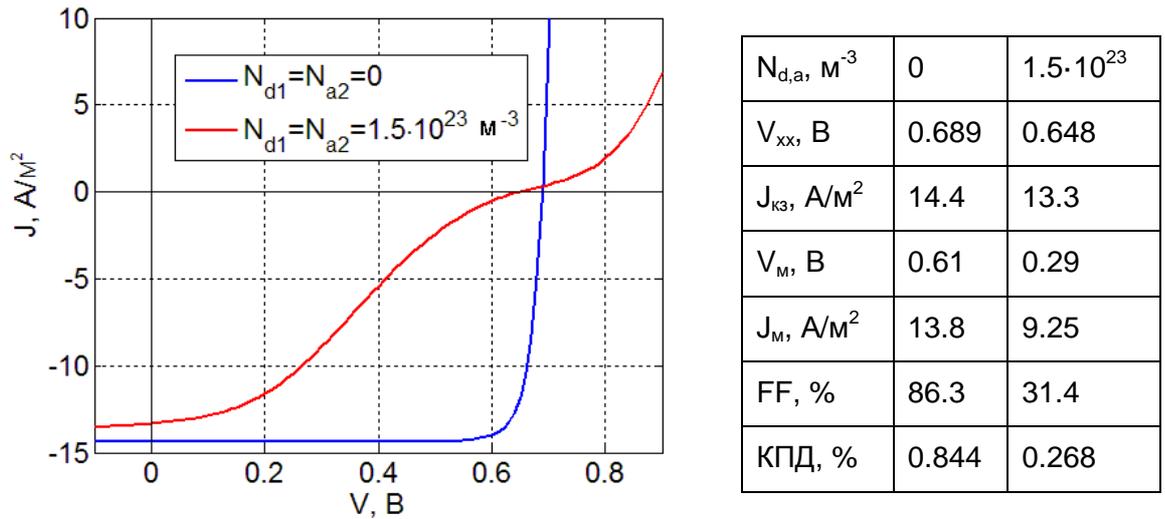


Рис. 52. Вольтамперные характеристики при $K=100$ в отсутствии легирования (синяя кривая) и при легировании слоёв $N_{d1}=1.5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ и $N_{a2}=1.5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ (красная кривая).

В этом случае при введении легирующих примесей ток короткого замыкания и напряжение холостого хода уменьшаются слабо, но значительно уменьшается фактор заполнения (с 86.3% до 31.4%), меняется форма вольтамперной характеристики – она становится S-образной.

На Рис. 53 приведены энергетические зонные диаграммы фотоэлемента в точке максимальной мощности.

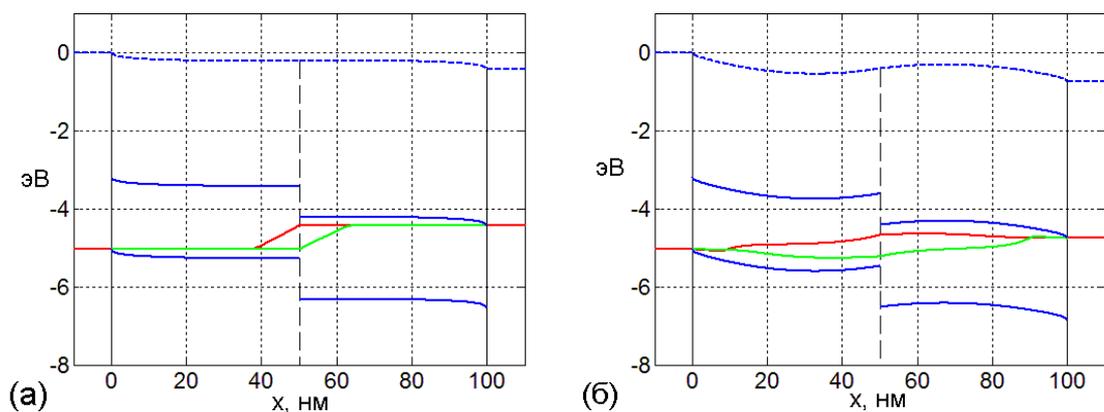


Рис. 53. Энергетические зонные диаграммы двухслойного фотоэлемента в точке максимальной мощности в отсутствии легирования (а) и при легировании слоёв $N_{d1}=1.5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ и $N_{a2}=1.5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ (б).

Легирующие примеси искривляют энергетические уровни в данном случае таким образом, что напряжённость поля на границе слоёв (наклон уровней) меняет знак, это приводит к уменьшению $k_{\text{двс}}(E)$ и соответственно к уменьшению фототока. Также к уменьшению фототока приводит следующий факт. Так как слои легированы неосновными носителями, генерируемые под действием света основные носители заряда в соответствующих слоях теперь имеют возможность бимолекулярно рекомбинировать с неосновными носителями. На Рис. 54 показаны скорости бимолекулярной рекомбинации $R = \alpha(np - n_0p_0)$ в толще слоёв в отсутствие легирования и при легировании. Видно, что при легировании скорость бимолекулярной рекомбинации выше на несколько порядков.

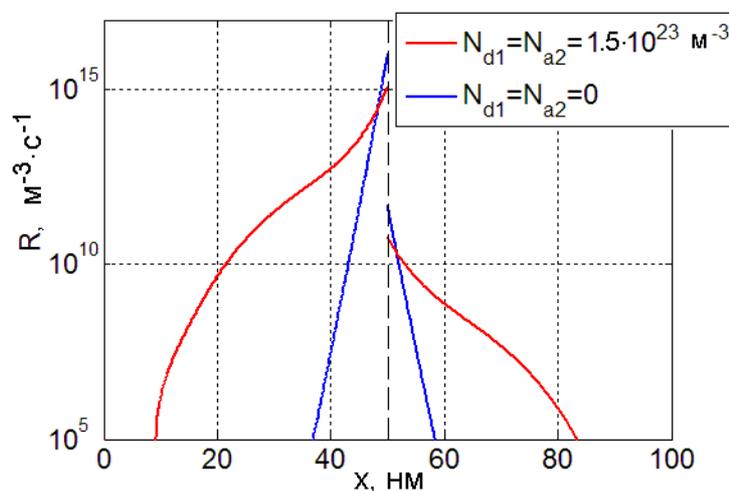


Рис. 54. Скорости бимолекулярной рекомбинации R в отсутствие легирования (синяя кривая) и при легировании слоёв (красная кривая).

Случай неомических контактов. Для исследования влияния легирования на эффективность двухслойного органического СФ с неомическими контактами, работы выхода электродов Φ_1 и Φ_2 положены равными: $\Phi_1 = \Phi_2 = 4.5$ эВ, остальные параметры взяты из Табл. 3. Таким образом, инжекционные барьеры присутствуют на обоих электродах. Также выбран случай долгоживущих электронно-дырочных пар ($K=100$). На Рис. 55 представлены энергетические зонные диаграммы в точке максимальной мощности для двухслойного СФ с неомическими контактами при отсутствии легирования и при легировании слоёв основными носителями с концентрацией 10^{24}

м⁻³. При отсутствии легирования электрическое поле постоянно по всей толщине активного слоя и направлено против фототока при положительных напряжениях V . Это поле подавляет диссоциацию связанных электронно-дырочных пар на границе донора и акцептора и препятствует транспорту свободных зарядов к электродам. Это согласуется с формой рассчитанных вольтамперных характеристик для двухслойного фотоэлемента с неомическими контактами при различных уровнях легирования приведённых на Рис. 56. Как видно, при напряжениях более 0.2 В фототок значительно снижен, и, как следствие, FF очень мал при отсутствии легирования. Нужно отметить, что при малых напряжениях V фототок не снижен из-за неомических контактов благодаря диффузионному транспорту свободных электронов и дырок от границы слоёв к электродам. При введении легирующих примесей (Рис. 55б), на границе донора и акцептора появляется положительное электрическое поле, а в толще слоёв поле, направленное против тока, экранируется. В результате легирования V_{XX} и FF увеличиваются с 0.67 В и 30.6% до 0.80 В и 60.0% соответственно, эффективность повышается более чем вдвое (с 0.29% до 0.69%). Контакты с электродами при этом остаются неомическими согласно модели.

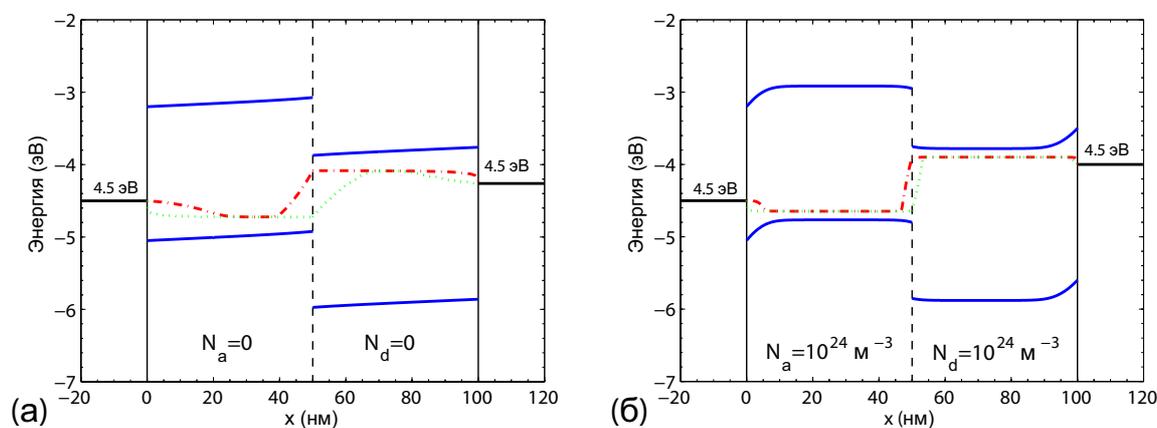
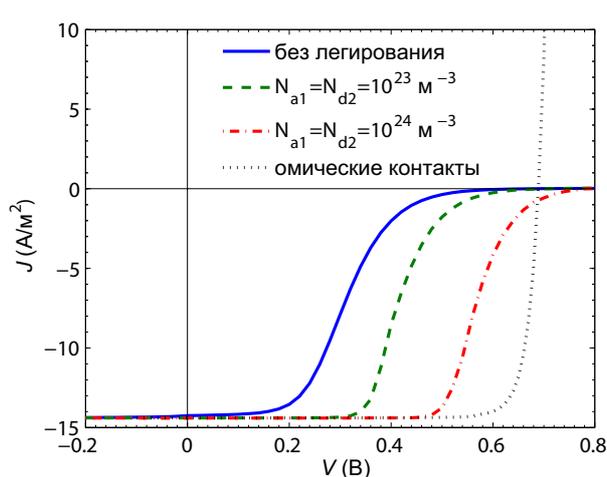


Рис. 55. Энергетические зонные диаграммы двухслойных органических СФ с неомическими контактами при отсутствии легирования (а) и при легировании основными носителями в точке максимальной мощности.



Контакты	Неомические			Омич.
$N_{d,a}, \text{ м}^{-3}$	0	10^{23}	10^{24}	0
$V_{xx}, \text{ В}$	0.672	0.705	0.80	0.689
$J_{кз}, \text{ А/м}^2$	14.2	14.4	14.4	14.4
$V_M, \text{ В}$	0.24	0.349	0.493	0.61
$J_M, \text{ А/м}^2$	12.2	13.7	14.0	13.8
FF, %	30.6	47.2	60.0	86.3
КПД, %	0.293	0.479	0.691	0.844

Рис. 56. ВАХ двухслойного органического СФ с неомическими контактами при различных уровнях легирования ($K=100$). Для сравнения дана ВАХ нелегированного двухслойного органического СФ с омическими контактами (чёрная пунктирная кривая).

Влиянием неомических контактов можно объяснить S-образные ВАХ, рассмотренные в работе Liu [136], которые обсуждались выше. Авторы данной работы использовали в качестве электрода на акцепторном слое серебро, из-за этого на контакте имелся барьер (т.е. контакт неомический), который может препятствовать эффективной инжекции электронов в слой акцептора и приводить к S-образным ВАХ при использовании нелегированных (очищенных) акцепторных материалов. Согласно уравнениям модели, легирующие примеси (которые могут содержаться в неочищенных или подвергшихся воздействию кислорода веществах [136]) увеличивают электрическое поле на границе донорного и акцепторного слоёв, тем самым увеличивая V_{xx} , FF и, следовательно, КПД.

Таким образом, показано, что легирование может сильно влиять на эффективность органических солнечных фотоэлементов и поэтому оно должно учитываться при оптимизации органических СФ. Разработанная в рамках данной работы численная модель может послужить полезным инструментом для этой цели [33]. Результаты, полученные в данной части настоящей работы, были отмечены научной общественностью [137, 138]. Так, разработанная здесь одномерная модель была обобщена на двухмерный случай [138].

3.3. Исследование фактора заполнения вольтамперных характеристик двухслойных органических солнечных фотоэлементов

В последние годы эффективность органических СФ стремительно растёт [139], а теоретический предел для КПД активно обсуждается [79, 140-142], при этом отправной точкой служит модель Шокли-Квайссера [143]. Предполагается, что предельный КПД органических СФ должен быть меньше теоретического предела Шокли-Квайссера (ШК) главным образом из-за дополнительных потерь энергии на диссоциацию экситонов, образующихся при поглощении света. Эти потери в основном снижают напряжение холостого хода V_{XX} органических СФ. Количество поглощённых фотонов в единицу времени определяет предельный фототок, в частности плотность тока короткого замыкания J_{SC} . Эффективность СФ также зависит от формы ВАХ, которая определяется фактором заполнения FF , определяемым формулой (1.1). КПД пропорционален произведению J_{SC} , V_{XX} и FF . Для органических СФ наиболее высокие значения FF , полученные в эксперименте, находятся на уровне 70-80% [144, 145]. Шокли и Квайссер рассчитали предел для фактора заполнения, причём предельный фактор заполнения является функцией V_{XX} [143, 146] (см. Рис. 57).

В данном параграфе рассмотрен вопрос о предельном FF для органических СФ. С помощью численного моделирования показано, что FF двухслойного органического СФ может превышать предел ШК; данный результат обосновывается далее путём сравнения процессов генерации и рекомбинации зарядов в органическом СФ на основе гетероперехода и неорганическом СФ на основе $p-n$ -перехода. Подход заключается в следующем: противопоставляются две модели – одна для органического двухслойного СФ (описанная в п. 3.1), другая для неорганического СФ на основе $p-n$ -перехода. Последняя описывает идеальный неорганический СФ с объёмной генерацией зарядов, которые могут теряться только благодаря излучательной рекомбинации; далее будем называть эту модель моделью $p-n$ -перехода. Основные отличия этих моделей это тип перехода (гетеропереход или $p-n$ -гомопереход) и характер генерации и рекомбинации (поверхностная или объёмная,

зависимая либо независимая от напряженности электрического поля). В модели двухслойного органического СФ [33, 48] генерация свободных зарядов происходит только на границе слоёв донора и акцептора, а их рекомбинация происходит либо в объёме слоёв согласно модели Ланжевена (1.11), (1.12), либо на границе донорного и акцепторного слоёв через образование связанных электронно-дырочных пар [147]. Фактор заполнения, получаемый в модели p - n -перехода, в точности равен теоретическому пределу ШК, в то время как FF , получаемый в модели двухслойного органического СФ, может превышать этот предел при некоторых значениях задаваемых параметров. Чтобы найти причину такого превышения, будем заменять по одному параметру в одной модели (по которому она отличается от другой модели) на соответствующий параметр другой модели и наоборот, и следить как при этом будет изменяться фактор заполнения относительно предела ШК. Например, в модели двухслойного органического СФ гетеропереход заменим на гомопереход и наоборот, в модели p - n -перехода заменим гомопереход на гетеропереход, затем заменим поверхностную генерацию зарядов в модели органического СФ на объёмную генерацию как в модели p - n -перехода и т.д. Следуя таким путём, можно найти, какое свойство органического СФ ответственно за превышение FF предела ШК. Далее будет более подробно показано, что таким свойством является зависимость от напряжённости электрического поля поверхностной рекомбинации свободных зарядов на границе донорного и акцепторного слоёв (см. формулу (1.26а)). 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.

В модели ШК для идеального неорганического СФ на основе p - n -перехода ВАХ даётся выражением

$$J(V) = J_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] - J_\phi = J_{K3} \left[\frac{\exp(eV/kT) - 1}{\exp(eV_{XX}/kT) - 1} - 1 \right], \quad (3.26)$$

где J_0 плотность тока насыщения и J_ϕ плотность фототока, которые могут быть выражены однозначно через J_{K3} и V_{XX} . Данное выражение соответствует идеальному СФ с нулевым последовательным сопротивлением R_{noc} и бесконечным параллельным

сопротивлением $R_{нар}$ и фактором идеальности $n_{ид}$ равным единице (см. формулу (1.4)). Используя выражение (3.26) и формулу для FF (1.1), легко получить уравнение для FF идеального СФ (предел ШК для FF), причём фактор заполнения будет зависеть от напряжения холостого хода $V_{ХХ}$.

С помощью модели двухслойного органического СФ были получены ВАХ с фактором заполнения, превышающим предел ШК, в четырёх различных случаях: при легировании основными носителями (легированный органический СФ), при высоких подвижностях заряда μ_n и μ_p , при уменьшенной толщине активного слоя L_1+L_2 и при уменьшенной разности энергий ВЗМО донора и НСМО акцептора, остальные задаваемые параметры взяты из Табл. 3, $K=100$. Для легированного органического СФ концентрации легирующих примесей равны 10^{24} м⁻³; для СФ с высокими подвижностями $\mu_n=\mu_p=10^{-5}$ м²/(В с) вместо 10^{-7} м²/(В с); СФ с тонким активным слоем имеет толщины слоёв донора и акцептора $L_1=L_2=30$ нм вместо 50 нм; для СФ с узкой энергетической щелью разность между ВЗМО донора и НСМО акцептора равна 0,6 эВ вместо 1,05 эВ. На Рис. 56а показаны данные ВАХ, плотность тока нормирована на скорость генерации связанных электронно-дырочных пар на границе донорного и акцепторного слоёв eG_X (см. Табл. 3). Для сравнения дана ВАХ идеального неорганического СФ на основе p - n -перехода (розовая штриховая линия), рассчитанная по формуле (3.26) с $J_{КЗ}$ и $V_{ХХ}$, такими же, как у легированного органического СФ, температура $T=300$ К. Так как предельный фактор заполнения FF для неорганических СФ на основе p - n -перехода является функцией $V_{ХХ}$ и не зависит от $J_{КЗ}$ [143, 146], то можно использовать нормированные по плотности тока ВАХ для сравнения максимально возможных FF для двух типов СФ. В данном параграфе все ВАХ нормированы на произведение скорости поверхностной генерации электронно-дырочных пар на границе слоёв G_X и заряда электрона e .

На Рис. 57б показана диаграмма, на которой построен предел ШК для FF в зависимости от напряжения холостого хода $V_{ХХ}$ (синяя сплошная линия) и приведены факторы заполнения различных СФ. Видно, что факторы заполнения легированного органического СФ (точка 1, $FF=91.6\%$ при $V_{ХХ}=0.785$ В), СФ с высокими подвижностями (точка 2, $FF=87.1\%$ при $V_{ХХ}=0.595$ В), с тонким активным слоем

(точка 3, $FF=87.4\%$ при $V_{XX}=0.694$ В) и с узкой энергетической щелью (точка 4, $FF=73.7\%$ при $V_{XX}=0.292$ В) превышают предел ШК. Наиболее выраженное превышение наблюдается у легированного органического СФ ($FF=91.6\%$), поэтому явление превышения предела ШК было исследовано в данной работе на примере такого СФ со слоями, легированными основными носителями.

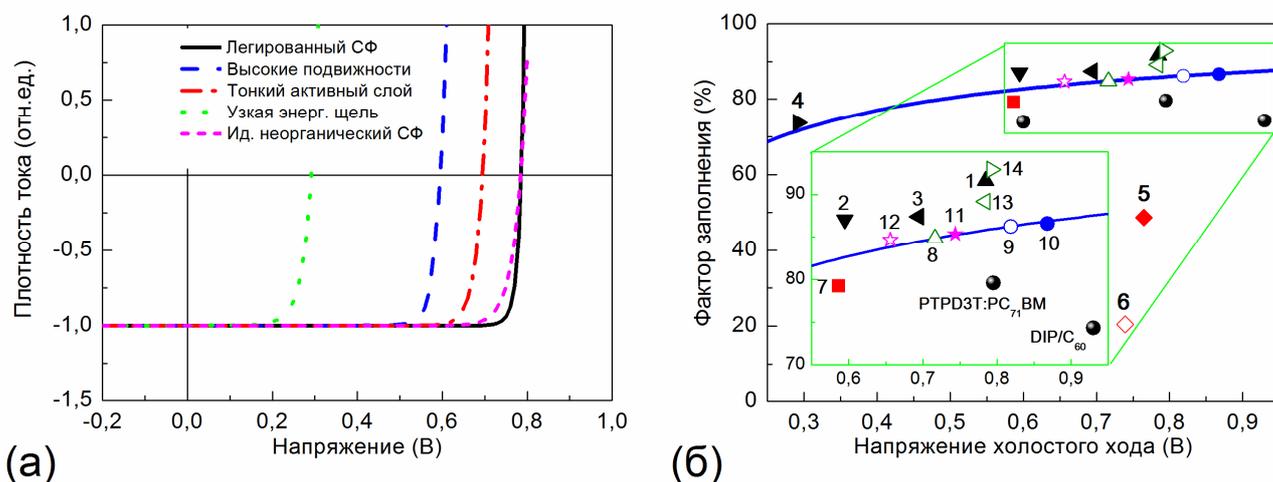


Рис. 57. ВАХ двухслойных органических СФ с различными задаваемыми параметрами и ВАХ идеального неорганического СФ (а) и их факторы заполнения на диаграмме $FF-V_{XX}$ (б). Точки 1-14 соответствуют моделированным СФ, описанным в основном тексте, черными сферами показаны наиболее высокие значения FF , достигнутые в эксперименте.

Сниженное V_{XX} органического СФ с высокими подвижностями (точка 2 на Рис. 57б) обусловлено более высокой скоростью ланжевенновской рекомбинации в активном слое. Точки 5 – 14 на Рис. 57б относятся к результатам моделирования, описанным ниже в данном параграфе. Наиболее высокие значения FF , полученные в эксперименте для органических СФ с объёмным гетеропереходом на основе РТРДЗТ:РСВМ[144] и планарным гетеропереходом на основе DIP/ C_{60} [145], представлены на диаграмме чёрными сферами.

3.3.1. Численная модель неорганического СФ с p - n -переходом (модель p - n -перехода)

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 п. 3.1.

Основным отличием модели *p-n*-перехода от модели двухслойного органического СФ является то, что генерация свободных зарядов происходит во всём объёме активного слоя и единственным каналом рекомбинации является бимолекулярная излучательная рекомбинация с константой рекомбинации $\alpha_{изл}$ в объёме активного слоя. Численные значения задаваемых параметров соответствуют типичному кремниевому СФ с *p-n*-переходом, и приведены в Табл. 6.

Табл. 6. Сравнение моделей двухслойного органического СФ и неорганического СФ на основе *p-n*-перехода. Приведены численные значения задаваемых параметров, значения которых отличаются от приведённых в Табл. 3 для неорганического СФ; для двухслойного органического СФ параметры для донорного и акцепторного слоёв соответственно даны через «/».

Процесс/параметр	Органический СФ	Неорганический СФ
Генерация свободных зарядов	поверхностная	объёмная
Тип перехода	гетеропереход II типа	гомопереход
Поверхностная рекомбинация	зависит от электрического поля	отсутствует
Объёмная рекомбинация	ланжевенковская	излучательная, $\alpha_{изл}=3 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$
Ширина запрещённой зоны E_g , эВ	1.85 / 2.1 эВ	1.12 эВ
Подвижности электронов (дырок) $\mu_n (\mu_p)$, $\text{м}^2/(\text{В с})$	$10^{-10} (10^{-7}) / 10^{-7} (10^{-10})$	0.12 (0.03)
Диэлектрическая постоянная ϵ	3 / 4	12
Уровень легирования, м^{-3}	10^{24} м^{-3}	10^{24} м^{-3}

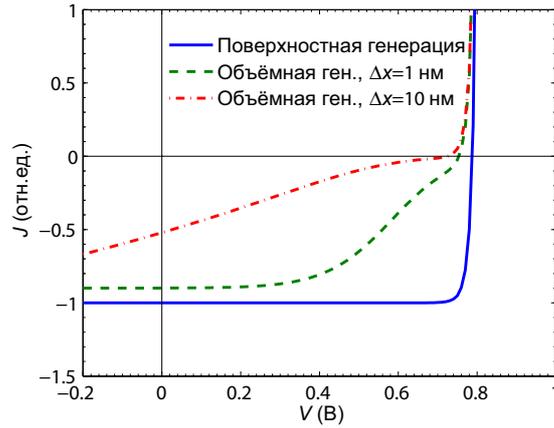
С помощью данных двух моделей было проведено исследование каждого свойства из Табл. 6 (процесса или параметра) на предмет того, является ли оно ответственным за превышение *FF* предела ШК. Для каждого свойства проводился численный эксперимент, состоящий из двух частей: в первой части бралась модель органического СФ, и в ней данное свойство менялось на свойство неорганического;

во второй части бралась модель неорганического СФ (модель $p-n$ -перехода) и в ней исследуемое свойство менялось на свойство органического СФ. При этом исследовалось, как изменяется FF относительно предела ШК. Далее приведены результаты наиболее значимых таких численных экспериментов.

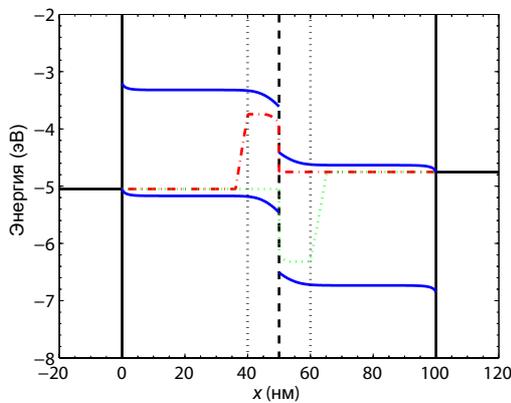
3.3.2. Генерация свободных зарядов: объёмная и поверхностная

Первое свойство, которое мы рассмотрим, это характер генерации свободных зарядов. Сначала было исследовано, как замена поверхностной генерации свободных зарядов на объёмную влияет на форму ВАХ двухслойного органического СФ. Поверхностная генерация на границе донорного и акцепторного слоёв была заменена на генерацию в объёме активного слоя в области толщиной $2\Delta x$ вблизи гетероперехода (Δx в донорном слое и Δx в акцепторном слое вблизи границы слоёв, Рис. 58б).

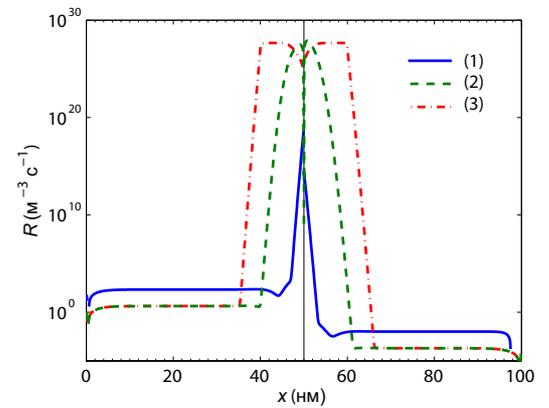
На Рис. 58а приведены ВАХ и энергетические диаграммы для двухслойных органических СФ с поверхностной и объёмной генерацией зарядов, объёмная генерация представлена для двух случаев: $\Delta x=1$ и 10 нм. Как видно из Рис. 58, ВАХ при объёмной генерации значительно отличаются от ВАХ в случае поверхностной генерации. Замена поверхностной генерации на объёмную в двухслойном органическом фотоэлементе приводит к сильному уменьшению FF ниже предела ШК. На диаграмме $FF-V_{xx}$ (Рис. 57б) данные результаты представлены точками 5 и 6: заполненный красный ромб соответствует случаю $\Delta x=1$ нм, а незаполненный – $\Delta x=10$ нм; СФ с поверхностной генерацией соответствует точка 1. Такое значительное снижение FF объясняется интенсивной рекомбинацией зарядов в области их генерации $2\Delta x$ (Рис. 58в), так как там присутствуют заряды обоих типов (электроны и дырки), а в случае поверхностной генерации в каждом слое содержится только один тип носителей (электроны в акцепторе, а дырки в доноре).



(a)



(б)



(в)

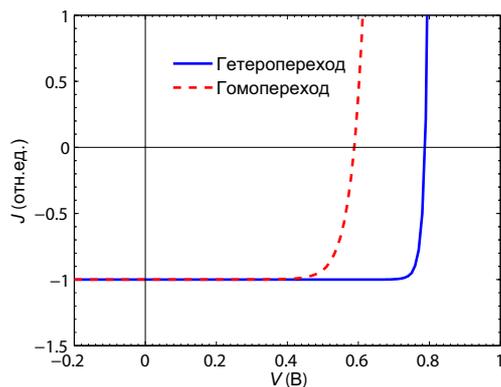
Рис. 58. (а) ВАХ двухслойных органических СФ с поверхностной генерацией свободных зарядов (сплошная кривая) и с объёмной генерацией при двух значениях толщины слоя, в котором происходит генерация $\Delta x = 1$ нм (штриховая линия) и $\Delta x = 10$ нм (штрихпунктирная линия); плотность тока нормирована на eG_x . (б) Энергетическая диаграмма для СФ с объёмной генерацией при $\Delta x = 10$ нм. Вертикальные пунктирные линии обозначают границы области генерации зарядов. (в) Распределение скорости бимолекулярной ланжевендовской рекомбинации R (см. формулу (1.11)) в активном слое двухслойных органических СФ с поверхностной генерацией (1) и объёмной генерацией при $\Delta x = 1$ нм (2) и $\Delta x = 10$ нм (3). Результаты приведены для точки максимальной мощности при $V = V_m$.

Во второй части данного численного эксперимента в модели p - n -перехода объёмная генерация свободных зарядов была заменена на поверхностную генерацию

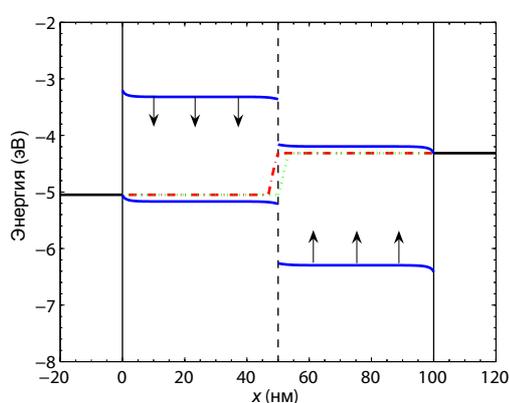
на границе p - и n -слоёв; в результате FF остался неизменным (т. е., остался равным пределу ШК), более того, V_{AX} также не изменилась. В идеальном неорганическом СФ генерируемые свободные заряды почти не теряются в активном слое, так как единственный канал потерь – это излучательная рекомбинация с очень малой константой (см. Табл. 6). Таким образом, характер генерации свободных зарядов не является ответственным за превышение FF предела ШК.

3.3.3. Тип перехода: гомопереход и гетеропереход

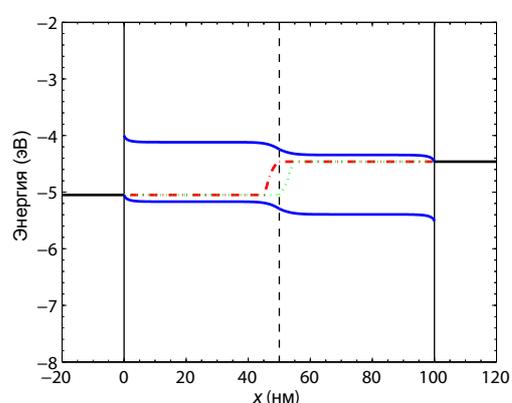
Следующее свойство из Табл. 6, которое мы рассмотрим, это тип перехода: двухслойные органические СФ основаны на гетеропереходе II типа, тогда как лежащий в основе неорганического СФ p - n -переход это гомопереход (то есть, оба слоя состоят из одного и того же вещества, а энергетические уровни не испытывают разрывов на границе). В первой части численного эксперимента было исследовано, как замена гетероперехода на гомопереход в двухслойном органическом фотоэлементе влияет на рекомбинацию зарядов и FF . То есть были сдвинуты по энергии уровни НСМО донора и ВЗМО акцептора таким образом, что гетеропереход II рода превратился в гипотетический гомопереход с шириной запрещённой зоны 1.05 эВ и электронным сродством 4.0 эВ, остальные задаваемые параметры оставлены без изменений (Рис. 59б,в). Донорный и акцепторный слои в таком СФ с гомопереходом будем называть p - и n -слоем соответственно. На Рис. 59 представлено сравнение основных рассчитанных характеристик двухслойных органических СФ с гетеро- и гомопереходами: V_{AX} (а), энергетические диаграммы (б, в), концентрации электронов и дырок (г) и скорости рекомбинации (д). Как видно из данных графиков, замена гетероперехода на гомопереход приводит к уменьшению V_{XX} и FF . Фактор заполнения органического СФ с гомопереходом также показан на диаграмме $FF-V_{XX}$ (Рис. 54б) точкой 7 (красный квадрат) и он значительно ниже предела ШК.



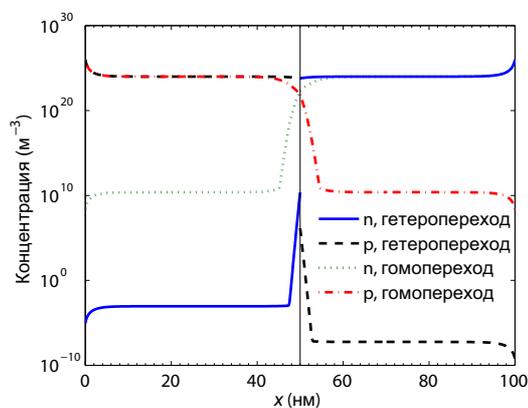
(a)



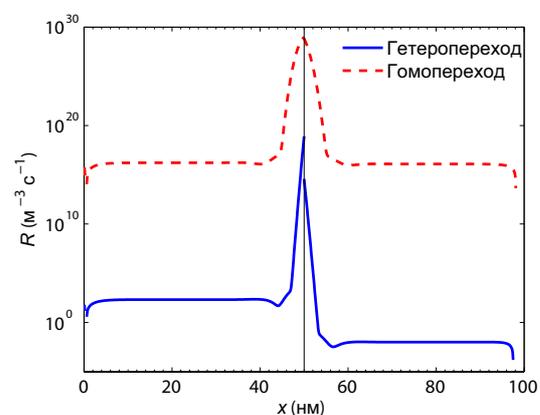
(б)



(в)



(г)



(д)

Рис. 59. (а) ВАХ двухслойных органических СФ с гетеропереходом (сплошная линия) и гомопереходом (штриховая линия). (б,в) Энергетические диаграммы для СФ с гетеропереходом (в точке максимальной мощности при $V_m=0.736$ В) и для гомопереходом (при $V_m=0.467$ В). Вертикальные стрелки показывают направление смещения энергетических уровней для получения

гомоперехода. (г) Распределение концентраций электронов (n) и дырок (p) в активном слое для гетеро- и гомоперехода. (д) Распределение скорости бимолекулярной ланжевеновской рекомбинации R (см. формулу (1.11)) в активном слое двухслойных органических СФ с гетеро- и гомопереходом.

Во второй части численного эксперимента, относящегося к типу перехода, в модели p - n -перехода гомопереход был заменён на гетеропереход II рода (нижний край валентной зоны E_c p -слоя сдвинут вверх, а верхний край валентной зоны E_v n -слоя сдвинут вниз). Также как и в предыдущем численном эксперименте, FF при такой замене остаётся в пределе ШК. Таким образом, тип перехода не является ключевым свойством, ответственным за превышение FF предела ШК. Другие параметры из Табл. 6, такие как ширина запрещённой зоны E_g , подвижности носителей зарядов и диэлектрические постоянные, были протестированы путём проведения аналогичных описанным выше численных экспериментов на предмет того, являются ли они ключевыми параметрами – результат отрицательный. Иначе обстоит дело с таким свойством, как зависящая от электрического поля поверхностная рекомбинация.

3.3.4. Зависящая от напряжённости электрического поля рекомбинация

В органических СФ процесс фотогенерации зарядов рассматривается как многоступенчатый процесс. Экситоны, образующиеся при поглощении фотонов, диффундируют к донорно-акцепторному переходу и образуют там связанные электронно-дырочные пары с электронами в акцепторе, и дырками в доноре. Далее эти связанные электронно-дырочные пары могут либо мономолекулярно рекомбинировать с некоторой вероятностью в единицу времени (скоростью) $k_{рек}$, либо диссоциировать на свободные носители зарядов со скоростью $k_{дисс}$, которая увеличивается при увеличении напряжённости электрического поля на границе донора и акцептора E_i . Свободные носители заряда могут быть перенесены на электроды, либо диффундировать назад к границе донора и акцептора и снова образовать связанные электронно-дырочные пары (поверхностная рекомбинация свободных носителей заряда). В модели двухслойного органического фотоэлемента с высоким КПД должно выполняться соотношение $k_{дисс}(E_i) \gg k_{рек}$, скорость генерации

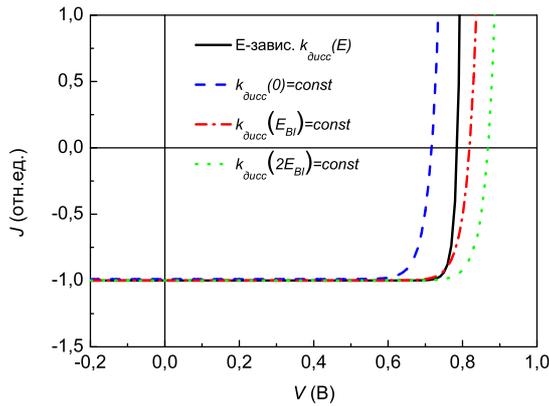
свободных зарядов пропорциональна $k_{\text{дисс}}(E_i)/(k_{\text{рек}}+k_{\text{дисс}}(E_i)) \sim 1$ и слабо зависит от поля E_i . Однако скорость поверхностной рекомбинации свободных зарядов, равная согласно формуле (1.26а) $(1-P(E_i))R_X$, будет сильно зависеть от E_i , а именно будет пропорциональна отношению $k_{\text{рек}}/k_{\text{дисс}}(E_i)$, то есть она возрастает при уменьшении поля E_i , которое почти пропорционально разности $V-V_{BI}$ между приложенным напряжением V и внутренним напряжением $V_{BI}=\Phi_1-\Phi_2$. Если для идеального неорганического СФ фототок J_ϕ (см. формулу (3.26)) не зависит от приложенного напряжения V , то это не так для органического СФ. Фототок пропорционален количеству свободных носителей заряда, которые не рекомбинировали и достигли электродов, поэтому в органическом СФ J_ϕ будет зависеть от приложенного напряжения и будет увеличиваться при уменьшении напряжения от V_{xx} до нуля. В результате зависимость тока от напряжения (т.е. ВАХ) будет более резкой и фактор заполнения FF может быть выше, чем у ВАХ по формуле (3.26). Поэтому в данной работе сделано предположение, что ключевым свойством, ответственным за превышение FF предела ШК, является зависящая от поля рекомбинация зарядов на границе донорного и акцепторного слоёв.

Чтобы обосновать данное предположение, был проведён численный эксперимент, аналогичный описанным выше. Сначала в модели двухслойного органического СФ поверхностная рекомбинация была сделана независимой от напряжённости электрического поля: скорость диссоциации связанных электронно-дырочных пар $k_{\text{дисс}}(E_i)$ была заменена на константы, равные $k_{\text{дисс}}(0)$, $k_{\text{дисс}}(E_{BI})$ или $k_{\text{дисс}}(2E_{BI})$, где $E_{BI}=V_{BI}/(L_1+L_2)=const$. В результате FF снизился до предела ШК, как видно из Рис. 57б, где точки 8 (зелёный незаполненный треугольник), 9 (зелёный незаполненный круг) и 10 (синий заполненный круг) соответствуют случаям, когда скорость диссоциации связанных электронно-дырочных пар равна $k_{\text{дисс}}(0)$, $k_{\text{дисс}}(E_{BI})$ или $k_{\text{дисс}}(2E_{BI})$ соответственно. На Рис. 60а показаны ВАХ органических СФ с зависящей и независимой от поля рекомбинацией при трёх различных постоянных скоростях $k_{\text{дисс}}$. Действительно, ВАХ при постоянной (независимой от поля) $k_{\text{дисс}}$ менее резкие, чем при зависящей от поля $k_{\text{дисс}}$. FF при постоянной $k_{\text{дисс}}$ равен или чуть

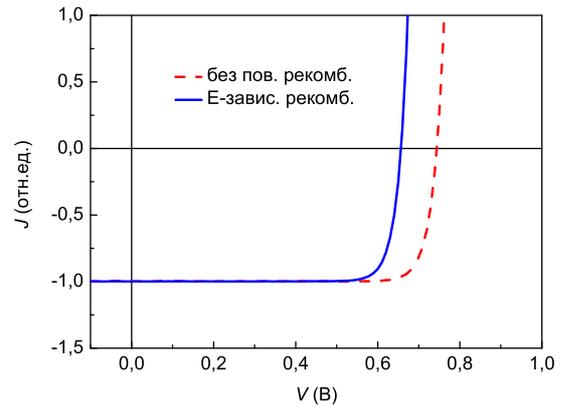
меньше предела ШК. Однако при зависящей от поля $k_{\text{дисс}}$ фактор заполнения $FF=91.7\%$, что на 7% выше предела ШК при $V_{\text{ХХ}}=0.785$ В.

Далее в модель p - n -перехода была введена зависящая от поля поверхностная (на границе p - и n -слоёв) рекомбинация из модели двухслойного органического СФ, описываемая формулами (3.10) – (3.12а), остальные параметры модели p - n -перехода оставлены без изменений. В результате напряжение холостого хода $V_{\text{ХХ}}$ значительно уменьшилось из-за дополнительного канала рекомбинации, но FF стал чуть превышать предел ШК. На Рис. 60б представлены ВАХ, рассчитанные по модели p - n -перехода без зависящей от поля рекомбинации и с ней. Результаты также приведены на диаграмме FF - $V_{\text{ХХ}}$ (Рис. 57б) точками 11 (заполненная звездочка) и 12 (незаполненная звездочка) без зависящей от поля рекомбинации и при наличии зависящей от поля рекомбинации, соответственно. При отсутствии поверхностной рекомбинации FF равен пределу ШК (85.3% при $V_{\text{ХХ}}=0.744$ В), а при наличии зависящей от поля поверхностной рекомбинации $FF=84.7\%$, что на 1% больше предела ШК при $V_{\text{ХХ}}=0.656$ В. Таким образом, путём использования моделей органического и неорганического СФ установлено, что зависящая от поля поверхностная рекомбинация зарядов на границе донора и акцептора может приводить к превышению фактором заполнения предела ШК.

Далее рассмотрен вопрос о том, насколько влияет форма зависимости скорости диссоциации связанных электронно-дырочных пар от электрического поля на превышение предела ШК по фактору заполнения.



(a)



(б)

Рис. 60. ВАХ органических СФ (а) и неорганических СФ на основе $p-n$ -перехода (б) при наличии зависящей от поля поверхностной рекомбинации (сплошные линии) и при независящей от поля поверхностной рекомбинации (для органического СФ) либо при её полном отсутствии (для неорганического СФ). Для органического СФ при независящей от поля поверхностной рекомбинации FF и V_{XX} изменяются монотонно при изменении величины константы $k_{\text{дисс}}$: при $k_{\text{дисс}}(0)$ (штриховая линия) $FF=84.8\%$ равен теоретическому пределу $FF_{\text{ШК}}=84.8\%$ при $V_{XX}=0.716$ В; при $k_{\text{дисс}}(E_{BI})$ (штрихпунктирная линия) $FF=86.2\%$ чуть меньше теоретического предела $FF_{\text{ШК}}=86.3\%$ при $V_{XX}=0.819$ В; при $k_{\text{дисс}}(2E_{BI})$ (пунктирная линия) $FF=86.6\%$ равен теоретическому пределу $FF_{\text{ШК}}=86.6\%$ при $V_{XX}=0.868$ В.

3.3.5. Влияние формы зависимости $k_{\text{дисс}}(E_i)$

Полевая зависимость скорости поверхностной рекомбинации определяется скоростью диссоциации связанных электронно-дырочных пар $k_{\text{дисс}}$, которая зависит от напряжённости электрического поля на границе донора и акцептора E_i . Приведённые выше результаты были получены при конкретной зависимости $k_{\text{дисс}}(E_i)$ из работы Баркера и др. [48], которая описывает термоэмиссию из трёхмерной кулоновской потенциальной ямы при приложении внешнего поля E_i и имеет субэкспоненциальный характер, описываемый формулами (1.27а)-(1.27в).

Очевидно, что данная зависимость не является универсальной и зависит от модели. Чтобы определить насколько чувствителен FF органических СФ к форме зависимости $k_{\text{дисс}}(E_i)$ были рассчитаны ВАХ при более плавных и более резких

полевых зависимостях относительно зависимости, данной формулой (1.27а). В качестве более плавной зависимости выбрана линейная функция поля E_i

$$k_{\text{дисс}}(E_i) = k_{\text{дисс}}(0)(1 + M^2), \quad (3.27)$$

где параметр M определяется формулой (1.27в) и характеризует энергию в единицах kT , на которую снижается термоэмиссионный барьер под действием поля E_i .

В качестве более резкой зависимости взята следующая экспоненциально-корневая функция (описывающая термоэмиссию из одномерной кулоновской потенциальной ямы):

$$k_{\text{дисс}}(E_i) = k_{\text{дисс}}(0)\exp(M). \quad (3.28)$$

На Рис. 61 показаны рассчитанные ВАХ двухслойных органических СФ с данными тремя зависимостями $k_{\text{дисс}}(E_i)$ и при постоянной $k_{\text{дисс}}(E_i) = k_{\text{дисс}}(0) = \text{const}$. Значения факторов заполнения таких СФ приведены на диаграмме на Рис. 57б с помощью треугольников: точка 1 соответствует СФ с зависимостью по формуле (1.27а), точка 8 соответствует СФ $k_{\text{дисс}} = \text{const}$, точка 13 соответствует СФ с линейной зависимостью $k_{\text{дисс}}(E_i)$, точка 14 соответствует СФ с зависимостью по формуле (3.28). Для СФ с линейной зависимостью (3.27) $FF=89.2\%$, что на 4% выше предела ШК при $V_{\text{ХХ}}=0.784$ В. Для СФ с экспоненциально-корневой зависимостью (3.28) фактор заполнения равен $FF=92.9\%$ и на 8% превышает предел ШК при $V_{\text{ХХ}}=0.793$ В. Таким образом, данные расчёты показывают, что для превышения предела ШК по фактору заполнения, полевая зависимость $k_{\text{дисс}}(E_i)$ должна быть растущей функцией, а форма зависимости не является ключевой. Тем не менее, чем более резкая зависимость $k_{\text{дисс}}(E_i)$, тем больше фактор заполнения.

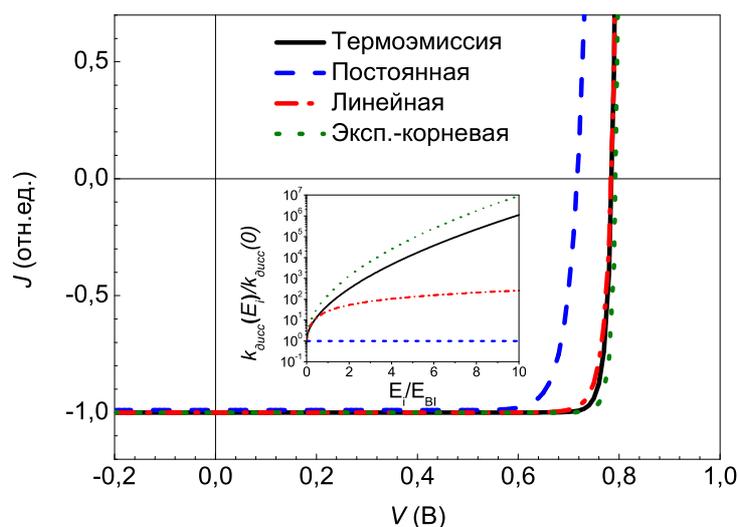


Рис. 61. ВАХ двухслойных органических СФ с различными формами полевой зависимости скорости диссоциации связанных электронно-дырочных пар $k_{diss}(E_i)$: в случае термоэмиссии по формуле (1.27а), постоянная скорость k_{diss} , линейная по формуле (3.27) и экспоненциально-корневая по формуле (3.28). Сами зависимости показаны на вставке в логарифмическом масштабе.

3.3.6. Обсуждение

С помощью численного моделирования было показано, что FF двухслойных органических СФ может быть выше, чем предел Шокли-Квайссера для фактора заполнения неорганических СФ. Модель двухслойного органического СФ при различных задаваемых параметрах (подвижности носителей заряда, ширины запрещённой зоны, уровень легирования) может давать ВАХ с фактором заполнения больше предела ШК при некотором значении V_{XX} (как показано на Рис. 576). Путём сопоставления численных моделей органического СФ (с планарным гетеропереходом) и неорганического СФ (с p - n -переходом), были найдены причины превышения FF предела ШК. Гетеропереход и поверхностная генерация зарядов способствуют высокому FF в органическом СФ (в сравнении с гомопереходом и объёмной генерацией зарядов неорганическом СФ) благодаря снижению рекомбинации зарядов; однако гетеропереход и поверхностная генерация зарядов не могут обеспечить превышение предела ШК по фактору заполнения. Необходимым

условием превышения ШК является наличие поверхностной рекомбинации зарядов, убывающей при увеличении электрического поля на поверхности гетероперехода; при этом по абсолютным значениям скорость этой рекомбинации должна быть много меньше скорости генерации. Действительно, с одной стороны, FF становится ниже предела ШК если сделать органический СФ похожим на неорганический, сделав независимой от поля рекомбинацию. С другой стороны, FF становится больше предела ШК если ввести в модель неорганического СФ зависящую от поля поверхностную рекомбинацию. Таким образом, показано, что фактор заполнения органического СФ может превосходить теоретический предел для неорганического СФ на основе p - n -перехода благодаря наличию зависящей от электрического поля рекомбинации на поверхности гетероперехода.

Нужно отметить, что использованные модели не учитывают процессов поглощения света, диффузии экситонов и образования связанных электронно-дырочных пар на гетеропереходе. Все эти процессы определяют скорость генерации связанных электронно-дырочных пар G_X , которая является задаваемым параметром модели и полагается постоянной; более того, все ВАХ нормированы на данный параметр. В одном из численных экспериментов, при изменении гетероперехода на гомопереход, запрещённые зоны в донорном и акцепторном слоях сузились, а разности уровней между ВЗМО (НСМО) донора и ВЗМО (НСМО) акцептора уменьшились. Первое приводит к увеличению числа поглощаемых фотонов, а последнее уменьшает движущую силу, разделяющую экситоны. Несомненно, это повлияет на скорость генерации связанных электронно-дырочных пар G_X и эффективность фотоэлемента. Однако G_X было положено одинаковым во всех расчётах, т.к. целью настоящего исследования было показать как различия в процессах генерации, рекомбинации и транспорта свободных носителей заряда в органических и неорганических СФ могут привести к повышенному FF в органических СФ. Результаты, полученные для двухслойного СФ могут быть экстраполированы на органические СФ с упорядоченным гетеропереходом, то есть такие, в которых гетеропереход является непланарным и имеет очень большую

площадь, а фаза донора (акцептора) имеет контакт только с анодом (катодом), но не с катодом (анодом).

Важно отметить, что предельная эффективность органических СФ очевидно будет ниже предела ШК для КПД из-за дополнительных потерь энергии при разделении экситонов. Эта потеря энергии снижает главным образом V_{XX} , а фактор заполнения остаётся неограниченным моделью ШК. В результате ВАХ могут быть более крутыми, но с меньшим V_{XX} в сравнении с моделью ШК.

Полученные результаты для FF органических солнечных фотоэлементов выдвигают на передний план незамеченные ранее преимущества органических солнечных фотоэлементов и могут быть использованы при их дальнейшем усовершенствовании. Описанные в данном параграфе результаты опубликованы в работе [36].

3.4. Экспериментальное определение концентрации легирующих примесей в поли(3-гексилтиофене)

Для того чтобы обосновать результаты моделирования, необходимо определить экспериментальную зависимость фотоэлектрических характеристик от концентрации легирующих примесей. В качестве объекта исследования были выбраны органические СФ с объёмным гетеропереходом на основе поли-3-гексилтиофена (РЗНТ) в качестве донора и производного фуллерена РСВМ в качестве акцептора. В качестве легирующей примеси выступает кислород: из литературных данных известно, что РЗНТ легко легируется кислородом на воздухе, причём имеет место легирование p -типа [12]. Таким образом, приготовленные на воздухе образцы органических СФ изначально легированы примесями p -типа.

Необходимо иметь экспериментальный метод измерения уровня легирования в органическом полупроводнике. Для этого изготавливаются образцы, аналогичные по структуре образцам органических СФ (Рис. 3), однако между электродами вместо активного слоя располагается слой исследуемого полупроводника, а выбор материалов электродов зависит от метода измерения концентрации легирующих примесей. Чтобы адекватно оценить концентрацию легирующих примесей в активном

слое органических СФ, необходимо изготавливать образцы СФ и образцы с полупроводником одновременно и в одинаковых условиях. Среди методов определения концентрации легирующих примесей самым простым является метод определения через проводимость и подвижность. Проводимость полупроводника σ определяется формулой $\sigma = e\mu n$, где e – заряд электрона, μ – подвижность носителей заряда, n – концентрация свободных носителей заряда, которая в равновесном легированном полупроводнике равна концентрации легирующих примесей N_d . Концентрация может быть рассчитана при известных подвижности и проводимости. Подвижность в полупроводнике может быть экспериментально определена независимо от других параметров различными методами, например методом тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) [148]. Проводимость определяется из наклона вольтамперной характеристики вблизи нуля для слоя полупроводника, расположенного между электродами, образующими омические контакты. В случае *p*-легированного кислородом РЗНТ такие электроды должны обладать работой выхода большей, чем положение ВЗМО относительно вакуумного уровня, т.е. больше 5.1 эВ. Работы выхода для большинства металлов меньше 5 эВ. Таким электродом может быть полимерный комплекс PEDOT:PSS, однако слой этого вещества поверх слоя РЗНТ должен наноситься из водной суспензии, а молекулы воды могут выступать как легирующие примеси в РЗНТ. Поэтому данный метод измерения концентрации легирующих примесей не использовался в данной работе.

Другой метод контроля уровня легирования в органических полупроводниках основан на спектроскопии электропоглощения [149]. Этот метод заключается в измерении зависимости коэффициента поглощения исследуемого полупроводника, находящегося между электродами, от приложенного напряжения. Исходя из полученных данных, можно получить информацию о распределении электрического поля в активном слое, откуда можно рассчитать концентрацию легирующих примесей. Однако для данного метода требуется создание специальной экспериментальной установки, что выходит за рамки данной работы.

Другим методом определения уровня легирования является метод импеданс-спектроскопии [150, 151]. В данном методе исследуемый полупроводник помещается между электродами, на контакте с одним из которых образуется барьер Шоттки, как показано на Рис. 62. В случае *p*-легированного РЗНТ таким электродом может быть алюминий. Концентрация легирующих примесей определяется из толщины барьера Шоттки, от которой зависит ёмкость образца, измеряемая в методе импеданс-спектроскопии. Концентрация легирующих примесей может быть рассчитана из аппроксимации зависимости обратного квадрата ёмкости $1/C^2$ от приложенного напряжения V прямой линией по формуле Мотта-Шоттки (2.2). Метод импеданс-спектроскопии использовался в данной работе для определения концентрации легирующих примесей *p*-типа в РЗНТ.

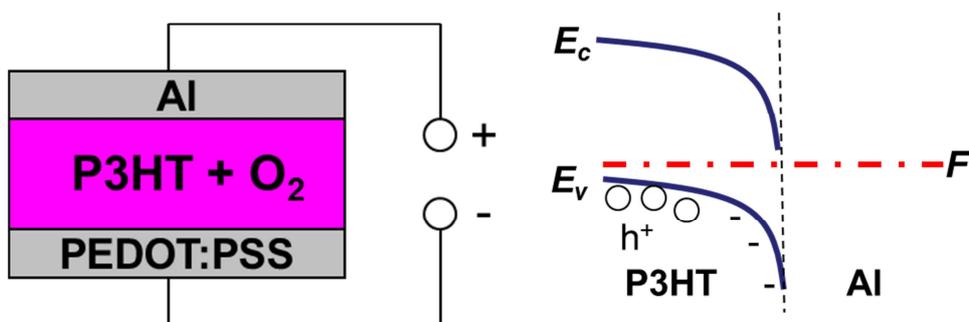


Рис. 62. Схема образца РЗНТ, *p*-легированного кислородом, между электродами из Al и PEDOT:PSS, используемого в методе импеданс-спектроскопии (слева). Энергетическая диаграмма барьера Шоттки на контакте РЗНТ и Al (схематически).

В качестве метода изменения уровня легирования в изготовленных образцах органических СФ могут быть использованы термический отжиг в инертной атмосфере, откачивание в вакуумной камере, обработка сильным восстановителем (например, гидразином), компенсирующее легирование примесями *n*-типа, и другие. В данной работе применялся метод термического отжига в инертной атмосфере при 130°C в течение 15 минут.

Было изготовлено два образца органических СФ на основе РЗНТ:PCBM и два образца с РЗНТ для измерения уровня легирования в одинаковых условиях. Нанесение органических слоёв проводилось на воздухе, далее все процессы (напыление электродов, отжиг, электрические измерения) проводились в

герметичных боксах, заполненных аргоном, то есть образцы после нанесения органических слоёв не подвергались воздействию атмосферы. После изготовления один из образцов СФ и один образец с РЗНТ были подвергнуты отжигу на плитке в инертной атмосфере аргона при 130°C в течение 15 минут. Далее проводились измерения ВАХ при освещении имитатором солнечного излучения для образцов СФ и импеданс-спектроскопия для образцов с РЗНТ. Результаты для фотоэлектрических характеристик и концентраций легирующих примесей p -типа N_a приведены в Табл. 7, измеренные ВАХ представлены на Рис. 63.

Табл. 7. Экспериментальные результаты для фотоэлектрических характеристик органических СФ при различных концентрациях легирующих примесей N_a .

Отжиг	$N_a, \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$	$J_{кз}, \text{ А/м}^2$	$V_{хх}, \text{ В}$	$FF, \%$	КПД, %
нет	4.6 ± 0.2	66.4	0.64	47	2.0
130°C, 15 мин	2.28 ± 0.17	128.9	0.62	49	3.9

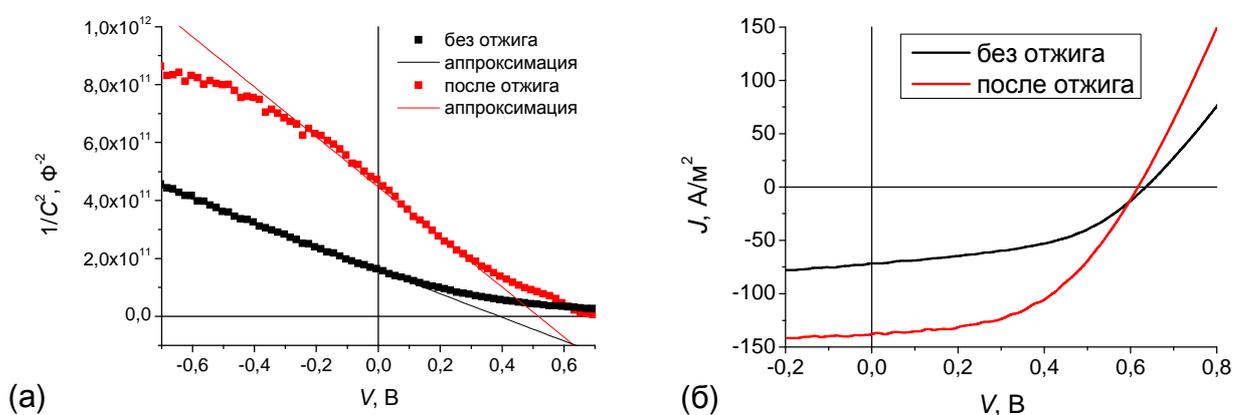


Рис. 63. Экспериментальные зависимости обратного квадрата ёмкости $1/C^2$ от постоянной компоненты приложенного напряжения для отожжённого при 130°C в течение 15 минут в аргоне и неотожжённого образца с РЗНТ и их аппроксимация по формуле (2.2) (а) и ВАХ при освещении неотожжённого и отожжённого образцов органических СФ на основе РЗНТ:РСВМ (б), изготовленных в тех же условиях, что и образцы с РЗНТ.

Полученные результаты согласуются с литературными данными [150]. Однако, по сравнению с результатами численного моделирования (см. Рис. 31) изменение

фототока и КПД при отжиге более резкое (почти в 2 раза). Это связано с тем, что при отжиге происходит не только уменьшение концентрации легирующих примесей. Отжиг также может оптимизировать морфологию активного слоя (создавать оптимальный масштаб разделения фаз донора и акцептора) [152, 153], изменять спектр поглощения активного слоя (увеличивая тем самым перекрытие со спектром солнечного излучения) [154, 155], увеличивать подвижность носителей заряда [156, 157]. Всё это ведёт к увеличению фототока и КПД. Таким образом, экспериментальные данные укладываются в модель легированного СФ с объёмным гетеропереходом, но могут быть объяснены иначе. Выделить вклад легирования в изменение фотоэлектрических характеристик при отжиге сложно.

Более подробное систематическое экспериментальное исследование легирования в полупроводниковых полимерах было проведено в других работах. Были подробно изучены процессы изменения уровня легирования полупроводникового полимера под действием отжига [151]. В этой работе была показана возможность снижения уровня легирования образца, прошедшего несколько дней в контакте с атмосферой, до изначальной концентрации легирующих примесей. Однако было показано, что в изначальное состояние образец возвращает лишь отжиг в инертной атмосфере либо в вакууме, а отжиг на воздухе приводит к необратимым изменениям в образце. В работе [151] возможность снижения уровня легирования была продемонстрирована не только для хорошо изученного полимера РЗНТ, но и для нового узкозонного полимера PEDOS-C12, и также на примере этих полимеров было показано, что конечная концентрация легирующих примесей может зависеть от положения ВЗМО полимера. Кроме этого, была также измерена динамика снижения концентрации легирующих примесей при отжиге на воздухе и в инертной атмосфере. Показано, что снижение уровня легирования носит двухэкспоненциальный характер, следовательно, имеется два возможных канала удаления легирующих примесей. Из характерных времен снижения легирования было выяснено, что типичного времени отжига (10 минут) может быть недостаточно для полного удаления легирующих примесей из образца [151].

ГЛАВА 4. Влияние молекулярной структуры компонент активного слоя на параметры органических солнечных фотоэлементов

В данной главе обсуждаются результаты экспериментального исследования органических СФ на основе новых компонентов активного слоя. Первая часть главы посвящена донорным компонентам – новым узкозонным сопряжённым полимерам на основе бензодитиофена [37, 38], вторая – акцепторным компонентам на основе новых индолинон-содержащих производных фуллерена [34].

4.1. Донорные компоненты активного слоя – новые узкозонные сопряжённые полимеры

В данном разделе представлены результаты исследования шести новых сопряжённых полимеров на основе бензодитиофена, опубликованные в работах [37, 38].

4.1.1. Свойства полимеров

Структурные формулы исследуемых полимеров П1 – П6 приведены на Рис. 18. Одним из основных свойств исследуемых сопряжённых полимеров, обуславливающих перспективность их применения в качестве материалов активного слоя солнечных фотоэлементов, является поглощение волн в видимом и в ближнем ИК диапазонах. На Рис. 64 приведены спектры поглощения узкозонных бензодитиофен-содержащих полимеров П1 – П6 в тонких плёнках.

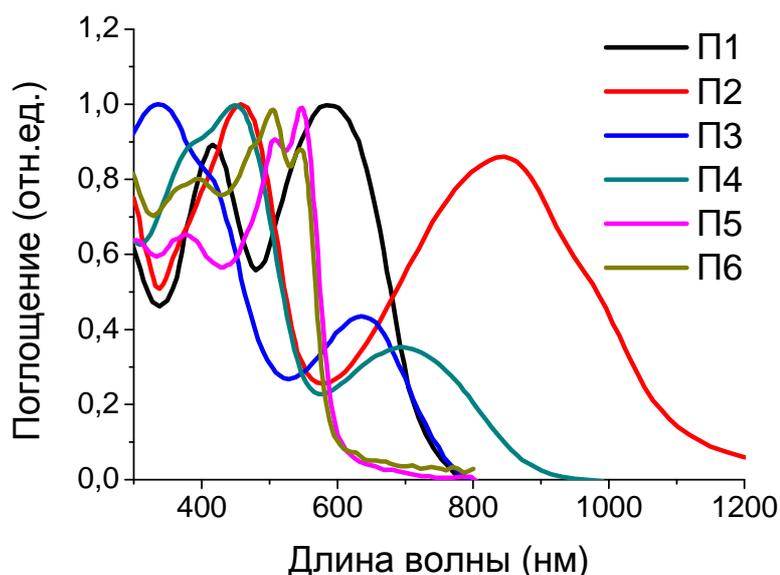


Рис. 64. Спектры поглощения полимеров П1 – П6 в плёнках.

В спектрах поглощения тонких пленок полимеров П1 – П6 присутствуют две интенсивные полосы с максимумами при 410–508 и 547–845 нм соответственно (Рис. 64, Табл. 7).

Поглощение сополимера П3 в видимой области обладает невысокой интенсивностью, по-видимому, по причине отсутствия в структуре элементарного звена тиофеновых “спейсеров” между донорным бензо[1,2-*b*; 4,5-*b'*]дитиофеном и акцепторным замещенным хиноксалином (остатком мономера 3), придающих молекуле бóльшую планарность. Стерические затруднения могут несколько увеличивать межплоскостной угол между двумя конденсированными гетероциклическими фрагментами, вследствие чего затрудняется электронный переход, ответственный за полосу поглощения.

Максимумы длинноволновых абсорбционных полос сополимеров П1-6 смещаются батохромно в ряду П5 < П6 < П1 < П3 < П4 < П2, что согласуется с усилением электроакцепторных свойств соответствующих мономеров [37].

Из длинноволнового края $\lambda_{\text{ногл}}^{\text{край}}$ спектров поглощения полимеров в пленках рассчитаны значения энергии оптической ширины запрещенной зоны П1 – П6 по формуле $E_g^{\text{opt}} = 1240 / \lambda_{\text{ногл}}^{\text{край}}$. Оптическая ширина запрещенной зоны полимеров

понижается в ряду П6 > П5 > П1 > П3 > П4 > П2, свидетельствуя об увеличении способности соответствующих мономеров понижать энергетический зазор полимеров ВЗМО–НСМО. Из всего исследуемого ряда полимер П2 показал наименьшее значение (1.09 эВ).

Положения энергетических уровней ВЗМО и НСМО полимеров П1 – П6 были найдены с помощью циклической вольтамперометрии [37], их значения приведены на Рис. 65 и в Табл. 8.

Значения энергии ширины запрещенной зоны полимеров $E_g^{ЭХ}$, найденные по данным циклической вольтамперометрии согласно уравнению $E_g^{ЭХ} = E_{НСМО} - E_{ВЗМО}$, находятся в пределах 1.34 – 2.28 эВ, достаточно хорошо согласуются с шириной запрещенной зоны, найденной оптическим методом (Табл. 7).

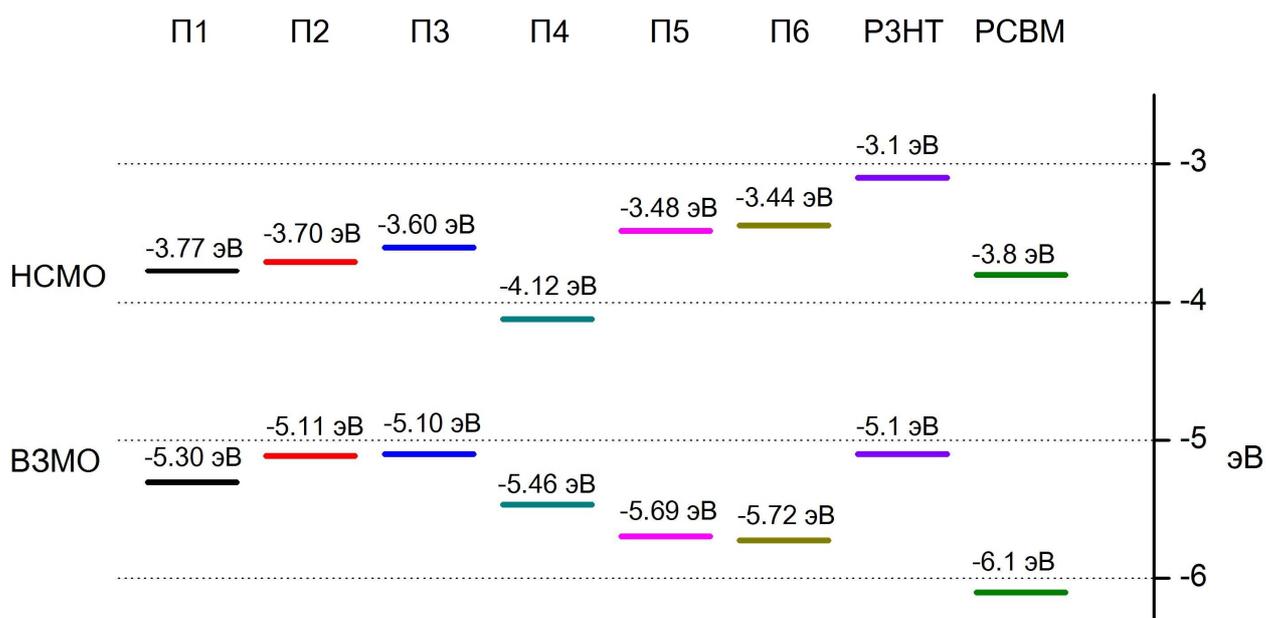


Рис. 65. Положения энергетических уровней ВЗМО и НСМО полупроводниковых полимеров П1 – П6, а также полупроводникового полимера РЗНТ и производного фуллерена PCBM.

Табл. 8. Полупроводниковые и оптические свойства полимеров П1 – П6.

Полимер	$E_{ВЗМО}$, эВ	$E_{НСМО}$, эВ	$E_g^{ЭХ}$, эВ	E_g^{opt} , эВ	$\lambda_{макс}$, нм
П1	-5.3	-3.77	1.53	1.69	419; 588
П2	-5.11	-3.70	1.41	1.09	459; 845
П3	-5.10	-3.60	1.50	1.63	410; 635
П4	-5.46	-4.12	1.34	1.39	450; 695
П5	-5.69	-3.48	2.21	1.95	508; 547
П6	-5.72	-3.44	2.28	1.98	504; 549

4.1.2. Сравнение фотоэлектрических характеристик органических СФ на основе узкозонных полимеров

На основе смеси полимеров П1 – П6 в качестве доноров и фуллерена РСВМ в роли акцептора (1:1 по массе) были созданы полимерные солнечные фотоэлементы с объемным гетеропереходом. Основные параметры созданных фотоэлементов приведены в Табл. 9, а соответствующие ВАХ и спектры внешней квантовой эффективности (ВКЭ) представлены на Рис. 66.

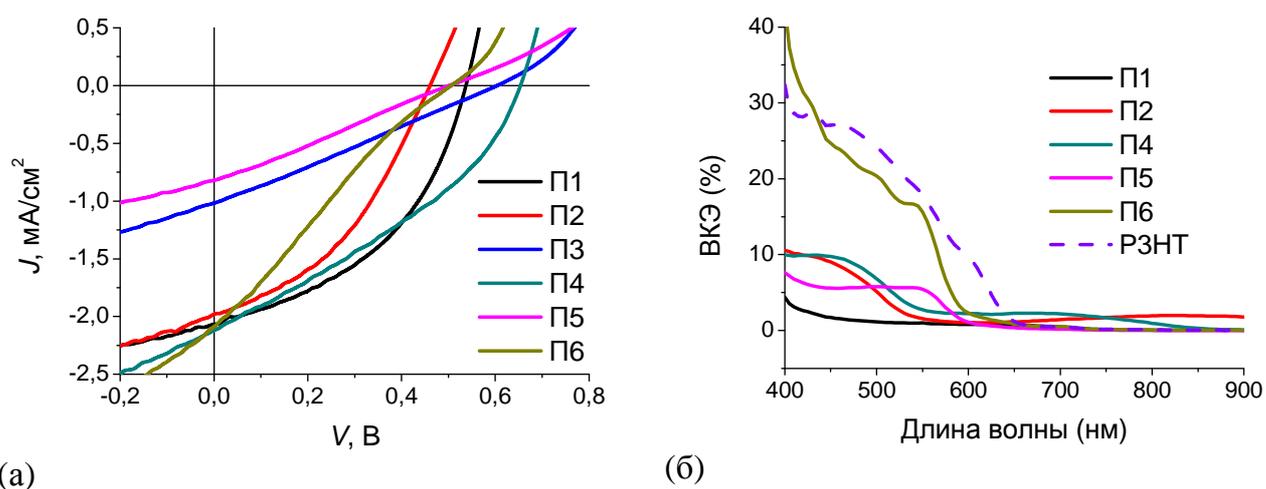


Рис. 66. Измеренные ВАХ органических СФ на основе узкозонных полимеров П1 – П6 в смеси с РСВМ (1:1) (а) и спектры их внешней квантовой эффективности (б). Штриховая линия соответствует опорному образцу на основе РЗНТ:РСВМ.

Спектры ВКЭ по форме близки к спектрам поглощения полимеров, что говорит о том, что полимеры дают существенный вклад в фототок. Фактор заполнения солнечных фотоэлементов на основе полимеров П1 – П6 находится в диапазоне 28.2–44.4% (Табл. 9). Данные устройства обнаруживают плотность тока короткого замыкания 0.81–2.09 мА/см² и напряжение холостого хода 0.46–0.65 В. Одновременно с образцами СФ на основе полимеров П1 – П6 в тех же условиях был изготовлен опорный образец на основе РЗНТ:РСВМ, его характеристики также приведены в Табл. 9.

Табл. 9. Среднеквадратичная шероховатость активного слоя и фотоэлектрические характеристики органических СФ на основе узкозонных полимеров П1 – П6 в смеси с РСВМ (1:1 по массе).

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

СФ на основе полимеров П3 и П5 имеют низкое значение КПД (0.15% и 0.11%, Табл. 9). Несмотря на самую узкую ширину запрещенной зоны полимера П3, ток короткого замыкания устройств на основе этого полимера П3 оказался мал. $J_{кз}$ определяется количеством разделённых экситонов в активном слое фотоэлемента минус потери на рекомбинацию свободных носителей. Количество разделённых экситонов будет максимально, если размеры доменов фаз донора и акцептора порядка длины диффузии экситонов, а потери свободных носителей минимальны, если существуют непрерывные пути по фазе акцептора (донора) из каждой точки

активного слоя до катода (анода). Таким образом, $J_{кз}$ в значительной мере зависит от наноморфологии пленки. На морфологию в свою очередь влияют условия изготовления фотоэлемента: растворитель, время удаления растворителя, температура раствора и метод нанесения. Вероятно, меньшая растворимость П3 и П5 в о-дихлорбензоле (эффективный растворитель для формирования объемного гетероперехода) обусловила более низкие значения фотоэлектрических характеристик устройств на основе данных полимеров.

В солнечных фотоэлементах морфология активного слоя играет важную роль для улучшения фотоэлектрических характеристик. Среднеквадратичные неровности (шероховатости) пленок П1 – П6 в смеси с РСВМ приведены в Табл. 9; видно, что у образцов с низким КПД на основе полимеров П3 и П5 шероховатости значительно больше, чем в случае других полимеров. На Рис. 67 показаны изображения поверхностной морфологии активных слоев П3:РСВМ и П2:РСВМ, полученные с помощью АСМ. Пленка П2:РСВМ имеет хорошо распределенные малоразмерные домены с небольшой шероховатостью 0.47 нм, что свидетельствует о его хорошей совместимости с РСВМ.

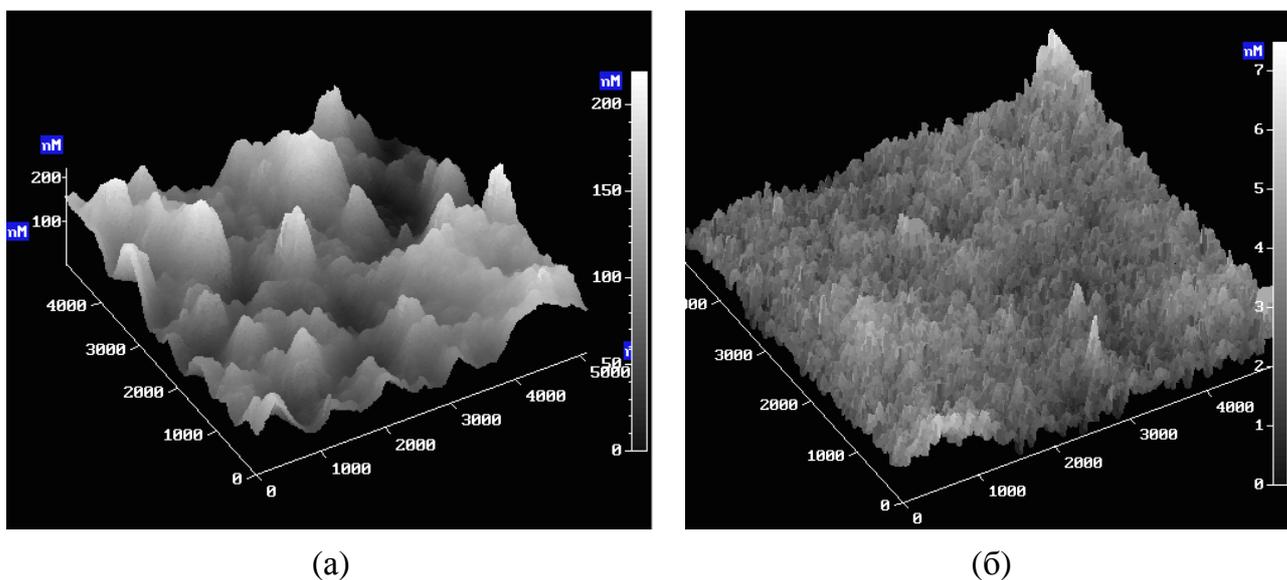


Рис. 67. АСМ-изображения поверхности плёнок активных слоёв П3:РСВМ (а) и П2:РСВМ (б).

Пленка П3:РСВМ обнаруживает относительно более крупные домены и фазовое разделение. Грубая морфология и большой размер фазового разделения пленки

ПЗ:PCBM не благоприятствует эффективному разделению экситонов, что ведет к низкому значению тока короткого замыкания; то же относится и к плёнке на основе П5. Наноразмерные агрегированные домены и хорошее фазовое расслоение пленок на основе полимеров П1, П2, П4, П6 в смеси с PCBM способствует лучшему разделению заряда и увеличению КПД.

4.1.3. Оптимизация солнечных фотоэлементов по соотношению компонентов и толщине активного слоя

Для дальнейшей оптимизации морфологии активного слоя и, соответственно, КПД была изготовлена серия фотоэлементов на основе полимера П4, показавшего лучшие фотоэлектрические характеристики среди остальных полимеров П1 – П6, с различными массовыми соотношениями полимера и PCBM (1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1); поверхности активного слоя, согласно данным АСМ, имели среднеквадратичные неровности 0.56, 0.42, 0.53, 0.68, 0.77 и 0.86 нм соответственно. Из Табл. 10 видно, что образец с соотношением полимер : фуллерен 1:2 по массе имеет максимальные фототок и КПД ($J_{кз} = 2.25 \text{ мА/см}^2$, КПД = 0.50%).

Табл. 10. Фотоэлектрические характеристики солнечных фотоэлементов на основе полимера П4 при различных массовых соотношениях полимер : фуллерен.

Соотношение	$J_{кз}, \text{ мА/см}^2$	$V_{хх}, \text{ В}$	$FF, \%$	КПД, %
1:3	1.97	0.543	43.0	0.44
1:2	2.25	0.558	43.6	0.50
1:1	1.78	0.559	33.9	0.39
2:1	0.91	0.584	32.1	0.17
3:1	0.38	0.655	24.9	0.06
4:1	0.23	0.636	23.7	0.03

Толщина активного слоя также играет важную роль для оптимизации солнечных фотоэлементов. С ростом толщины активного слоя увеличивается доля поглощаемого света. Однако при этом увеличивается путь заряда от границы раздела фаз полимер/PCBM до соответствующих электродов и, как следствие, уменьшается

вероятность попадания носителей зарядов в электрическую цепь из-за потерь в результате рекомбинации. На основе композита полимера П4 и РСВМ (1:2 по массе) были созданы СФ с различными толщинами активного слоя. Из Табл. 11 видно, что СФ на основе активного слоя П4:РСВМ (1:2 по массе) с толщиной 80 нм обнаруживает более высокое значение фотоэлектрических характеристик ($J_{кз} = 2.7$ мА/см^2 , КПД = 0.51%).

Табл. 11. Фотоэлектрические характеристики солнечных фотоэлементов на основе полимера П4 при различных толщинах активного слоя.

Толщина, нм	$J_{кз}$, мА/см^2	$V_{хх}$, В	FF , %	КПД, %
40	1.70	0.543	41.9	0.39
50	2.16	0.518	38.7	0.43
80	2.70	0.580	32.7	0.51
140	1.43	0.570	34.0	0.28

При увеличении толщины активного слоя от 40 до 80 нм ток КЗ растёт благодаря увеличению количества поглощаемых фотонов. Напряжение ХХ также незначительно (около 10%) увеличивается с толщиной активного слоя, скорее всего, благодаря снижению токов утечки через активный слой, т.е. увеличению параллельного (шунтирующего) сопротивления. Однако фактор заполнения убывает с толщиной активного слоя на всём исследованном диапазоне толщин, также ток КЗ для толщины 140 нм в два раза ниже, чем в случае 80 нм. Эти факты указывают на пониженную подвижность дырок в полимере П4, из-за чего часть фотогенерируемых носителей заряда не успевает достичь электродов и испытывает рекомбинацию в активном слое, в результате чего снижается фототок и фактор заполнения при больших толщинах активного слоя. Подвижности дырок в полимерах П1 – П6 неизвестны, их измерение выходит за рамки данной работы, однако можно предположить, что низкие фотоэлектрические характеристики СФ на основе данных полимеров по сравнению с опорными образцами на основе РЗНТ:РСВМ обусловлены низкими значениями дырочной подвижности.

4.2. Акцепторные компоненты активного слоя – новые производные фуллеренов

В данном разделе рассмотрены индолинон-содержащие производные фуллерена ИФ1 – ИФ5, 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. 19. Результаты данной работы опубликованы в статье [34].

4.2.1. Свойства индолинон-содержащих производных фуллерена

Исследовались пять индолинон-содержащих производных фуллерена ИФ1 – ИФ5 (см. Раздел 2.1.3), отличающиеся длиной *n*-алкильного заместителя (длина в 9, 10, 12, 14 и 16 атомов углерода соответственно). На Рис. 68 приведены спектры оптического поглощения типичного индолинон-фуллерена ИФ5, РСВМ и чистого фуллерена C_{60} . Для других индолинон-содержащих производных фуллерена спектры поглощения аналогичны ИФ5. В ультрафиолетовой области от 200 до 350 нм, индолинон-фуллерены имеют два пика поглощения, так же как РСВМ и фуллерен, эти пики типичны для π - π^* переходов в ароматических системах. В видимом диапазоне наблюдается полоса вблизи 428 нм, характерная для циклозамещённых производных фуллерена, таких как ИФ и РСВМ (Рис. 68, вставка). Следует отметить, что при длинах волн, меньших 600 нм, коэффициент поглощения ИФ выше, чем для РСВМ и C_{60} , что является следствием влияния индолинонового фрагмента.

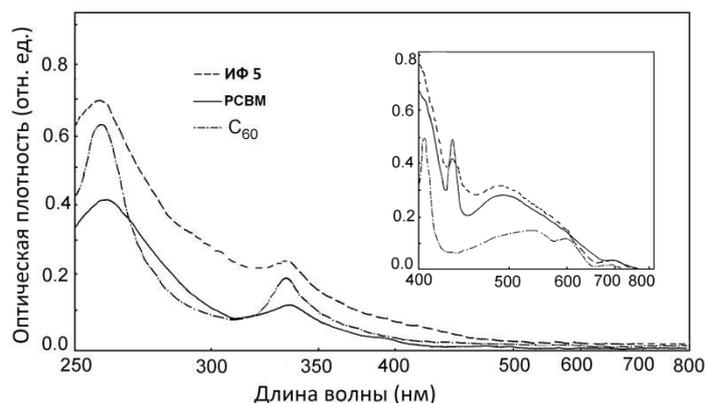


Рис. 68. Спектры поглощения растворов фуллерена C_{60} и его производных ИФ5 и РСВМ в дихлорметане ($2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, толщина кюветы 2 мм). На вставке показаны спектры при толщине кюветы 10 мм.

Положение энергетических уровней НСМО для ИФ1 – ИФ5 определялось методом циклической вольтамперометрии [34], данные приведены в Табл. 12. Значения энергии уровней НСМО индолинон-содержащих производных фуллерена близки к НСМО РСВМ (-3.8 эВ), что делает их перспективными акцепторами для органических СФ.

Табл. 12. Энергетические уровни НСМО $E_{НСМО}$ и растворимость в хлорбензоле производных фуллерена ИФ1 – ИФ5.

Производное фуллерена	Алкильный заместитель	$E_{НСМО}$, эВ	Растворимость в ХБ, г/л
ИФ1	– C_9H_{19}	-3.71	5
ИФ2	– $C_{10}H_{21}$	-3.69	10
ИФ3	– $C_{12}H_{25}$	-3.71	20
ИФ4	– $C_{14}H_{29}$	-3.70	20
ИФ5	– $C_{16}H_{31}$	-3.66	40

Для изготовления органических СФ в качестве растворителя компонентов активного слоя часто используется хлорбензол или о-дихлорбензол. Считается, что оптимальная растворимость производных фуллерена должна быть в пределах 30 – 80 г/л при комнатной температуре [108]. Вероятно, такие значения растворимости

обеспечивают оптимальную морфологию объёмного гетероперехода, когда поперечные размеры фаз донора и акцептора имеют порядок десятков нанометров. Оптимальная морфология необходима для эффективного разделения и транспорта зарядов в органических СФ с объёмным гетеропереходом. Растворимость индолинон-фуллеренов ИФ1 – ИФ5 возрастает с длиной алкильного заместителя: в хлорбензоле для ИФ1 растворимость равна 5 г/л, растворимость ИФ2 равна 10 г/л, растворимости ИФ3 и ИФ4 равны 20 г/л, а для ИФ5 – растворимость более 40 г/л. Растворимость в дихлорбензоле будет больше. Следовательно, можно ожидать, что индолинон-фуллерены с большой длиной цепи будут более перспективными акцепторами для органических СФ. Однако наличие больших алкильных заместителей может затруднять транспорт электронов по фазе акцептора, поэтому с ростом длины алкильного заместителя подвижность электронов может убывать, что ведёт к снижению КПД. Чтобы оценить реальный потенциал индолинон-фуллеренов, было проведено исследование фотоэлектрических характеристик экспериментальных образцов органических СФ на основе данных производных фуллерена в зависимости от длины алкильного заместителя.

4.2.2. Влияние длины алкильного заместителя акцепторных компонентов активного слоя на эффективность органических СФ

Были изготовлены образцы органических СФ с активным слоем на основе смеси полимера РЗНТ с каждым из индолинон-фуллеренов ИФ1 – ИФ5 [34]. В качестве растворителя использовался о-дихлорбензол. Образцы изготавливались по стандартной методике для органических СФ на основе РЗНТ:РСВМ без отжига. На Рис. 69 представлены ВАХ образцов на основе РЗНТ:ИФ1 – 5 при соотношении донор : акцептор 1:1 по массе. Обычно считается, что данное соотношение близко к оптимальному для различных полимер-фуллереновых СФ. Для сравнения также дана ВАХ опорного образца на основе РЗНТ:РСВМ. Известно, что эффективность полимер-фуллереновых фотоэлементов зависит от соотношения полимер : фуллерен и условий приготовления, в частности условий термического отжига. Для ИФ3 и ИФ5 было проведено более подробное исследование зависимости эффективности от соотношения полимер : фуллерен (от 1:0.2 до 1:1.8) и условий термического отжига.

В Табл. 13 приведены фотоэлектрические характеристики образцов на основе РЗНТ/ИФ1 – 5, плотность тока короткого замыкания $J_{кз}$, напряжение холостого хода $V_{хх}$, фактор заполнения FF и КПД.

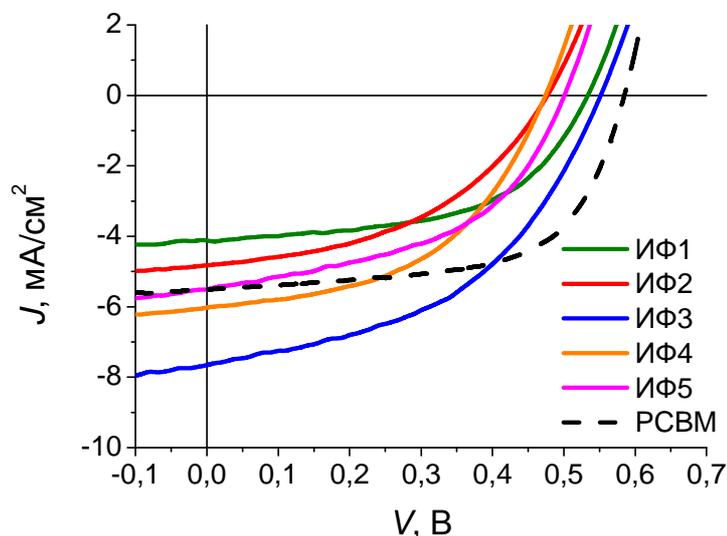


Рис. 69. Вольтамперные характеристики фотоэлементов на основе РЗНТ:ИФ1 – 5 и опорного образца на основе РЗНТ:РСВМ при соотношении полимер : фуллерен 1:1 при отсутствии отжига.

Сначала рассмотрим данные для неотожжённых образцов. Для индолинон-содержащих образцов напряжение холостого хода $V_{хх}$ лежит в пределах 0.5 – 0.6 В и близко к значению для опорного образца на основе РЗНТ:РСВМ (0.59 В). Фактор заполнения достигает более 50%, максимально 57%, что чуть меньше чем для опорного образца на основе РЗНТ:РСВМ (62%).

При пониженном содержании ИФ3 и ИФ5 в смеси (1:0.2) органические СФ обнаруживают КПД менее 1% из-за сниженного фототока ($J_{кз}$ равен 3.8 и 3.3 мА/см² соответственно). Такое содержание акцепторного компонента недостаточно для образования оптимальной морфологии полимер-фуллереновой смеси, обеспечивающей эффективный транспорт зарядов. Наибольшая эффективность фотоэлементов на основе индолинон-фуллеренов наблюдается при соотношении полимер : фуллерен 1:0.4 для ИФ3 и ИФ5, при этом КПД составляет 2.03 и 2.09 % соответственно. Такое повышение эффективности происходит в основном за счёт увеличения фототока: $J_{кз}$ увеличивается с 3.8 до 6.8 мА/см² для ИФ3 и с 3.3 до 7.2

мА/см² для ИФ5; фактор заполнения вырастает с 45% до 55% и с 46% до 57% для ИФ3 и ИФ5 соответственно. Дальнейшее увеличение содержания ИФ3 в активном слое существенно не влияет на фотоэлектрические характеристики, КПД остается порядка 2%. Напротив, увеличение содержания компонента ИФ5 более 1:0.4 приводит к снижению КПД за счёт падения фототока.

Табл. 13. Фотоэлектрические характеристики органических СФ на основе индолинон-содержащих производных фуллерена.

Активный слой	Соотношение	Термический отжиг	$J_{кз}$, мА/см ²	$V_{хх}$, В	FF , %	$КПД$, %
РЗНТ:ИФ1	1 : 1	-	4.30	0.55	0.55	1.17
РЗНТ:ИФ2	1 : 1	-	4.89	0.48	0.45	1.03
РЗНТ:ИФ3	1 : 0.2	-	3.78	0.50	0.45	0.85
	1 : 0.4	-	6.80	0.54	0.55	2.03
	1 : 0.6	-	7.44	0.51	0.52	1.96
	1 : 0.8	-	7.94	0.53	0.44	1.83
	1 : 1	-	7.60	0.55	0.47	1.94
	1 : 1.5	-	7.65	0.55	0.51	1.99
	1 : 1.5	5 мин, 30 °С	6.48	0.54	0.44	1.39
	1 : 1.5	5 мин, 60 °С	7.28	0.45	0.44	1.37
	1 : 1.5	5 мин, 90 °С	7.59	0.43	0.34	1.05
	1 : 1.5	5 мин, 120 °С	2.52	0.32	0.25	0.20
	1 : 1.8	-	6.28	0.64	0.55	1.97
РЗНТ:ИФ4	1 : 1	-	5.94	0.48	0.54	1.39
	1 : 1	5 мин, 50 °С	5.87	0.37	0.53	1.14
РЗНТ:ИФ5	1 : 0.2	-	3.29	0.51	0.46	0.77
	1 : 0.4	-	7.23	0.54	0.57	2.09
	1 : 0.6	-	6.17	0.45	0.57	1.54
	1 : 0.8	-	5.84	0.51	0.47	1.33
	1 : 1	-	5.45	0.50	0.54	1.29
	1 : 1	5 мин, 60 °С	3.81	0.66	0.49	0.95
	1 : 1.5	-	4.42	0.54	0.53	1.07
	1 : 1.8	-	3.94	0.45	0.53	0.81
РЗНТ:PCBM	1 : 1	-	5.44	0.59	0.62	1.96

В отличие от фотоэлементов на основе РЗНТ:PCBM, термический отжиг ухудшает эффективность СФ на основе индолинон-фуллеренов. Все рабочие характеристики снижаются после термического отжига (Табл. 13), даже пятиминутная обработка при 60°С уменьшает эффективность. Чтобы понять механизм влияния термического отжига на свойства смесей РЗНТ с индолинон-фуллеренами, были измерены оптические спектры поглощения плёнок РЗНТ:ИФ1 – 5 и РЗНТ:PCBM (Рис. 70). Малые пики на 550 и 600 нм на крае поглощения РЗНТ

обусловлены кристаллической фазой РЗНТ [158]. Как следует из Рис. 70, неотожжённая плёнка РЗНТ:РСВМ имеет самые слабо выраженные особенности на 550 и 600 нм, что указывает на малую долю кристаллической фазы РЗНТ. Считается, что разупорядочивание кристаллической фазы РЗНТ в смеси вызывается молекулами РСВМ [44]. Термический отжиг смеси РЗНТ:РСВМ увеличивает долю кристаллической фазы РЗНТ (чёрная сплошная линия, на которой пики на 550 и 600 нм более выражены), тем самым достигается более-менее оптимальная морфология в смеси РЗНТ:РСВМ. С другой стороны, согласно Рис. 70, доля кристаллической фазы в не отождённых смесях РЗНТ с индолинон-фуллеренами ИФ1 – ИФ5 уже не меньше, чем в оптимизированной смеси РЗНТ:РСВМ. Поглощение на 550 и 600 нм для РЗНТ:ИФ4,5 выше, чем для отождённого РЗНТ:РСВМ, что говорит о том, что доля кристаллической фазы полимера выше оптимальной. Из этих данных можно сделать предположение, что смешиваемость индолинон-фуллеренов с кристаллической фазой РЗНТ гораздо ниже, чем в случае РСВМ. Возможно, смеси РЗНТ с индолинон-фуллеренами, содержащими длинные цепи алкильного заместителя содержат относительно большие кристаллические домены полимера, не содержащие фазу фуллерена, и в которых разделение фотоиндуцированных зарядов происходит неэффективно. Этим можно объяснить небольшие эффективности органических солнечных фотоэлементов на основе РЗНТ:ИФ1 – ИФ5 по сравнению с РЗНТ:РСВМ и отрицательное влияние термического отжига. В результате, опираясь на спектральные данные, можно сказать, что более высокая растворимость индолинон-фуллеренов не обеспечивает лучшую смешиваемость с кристаллической фазой РЗНТ. Это согласуется с данными АСМ, приведёнными ниже. Следовательно увеличение растворимости производных фуллерена не всегда приводит к улучшению смешиваемости с полимером.

Другая характерная особенность спектров на Рис. 70 – это различие оптического поглощения индолинон-фуллеренов и РСВМ в области 600 – 800 нм. Считается, что поглощение смеси РЗНТ с фуллеренами в данном диапазоне возникает благодаря наличию агрегатов фуллерена [159]. Как видно из Рис. 70, поглощение индолинон-фуллеренов заметно ниже, чем у РСВМ. Поэтому можно предположить меньшую

склонность индолинон-фуллеренов к агрегации. Это может объясняться более объёмным индолиноновым заместителем по сравнению с РСВМ. Меньшая склонность к агрегации может быть дополнительным фактором, влияющим на морфологию смесей индолинон-фуллеренов с полимерами. Более того, данное свойство может снижать эффективность транспорта в фуллереновой фазе. Меньшая подвижность электронов μ_n приведёт к несбалансированному транспорту электронов и дырок и образованию объёмного заряда в активном слое; этот объёмный заряд снизит фототок и КПД (см. Рис. 38) [81].

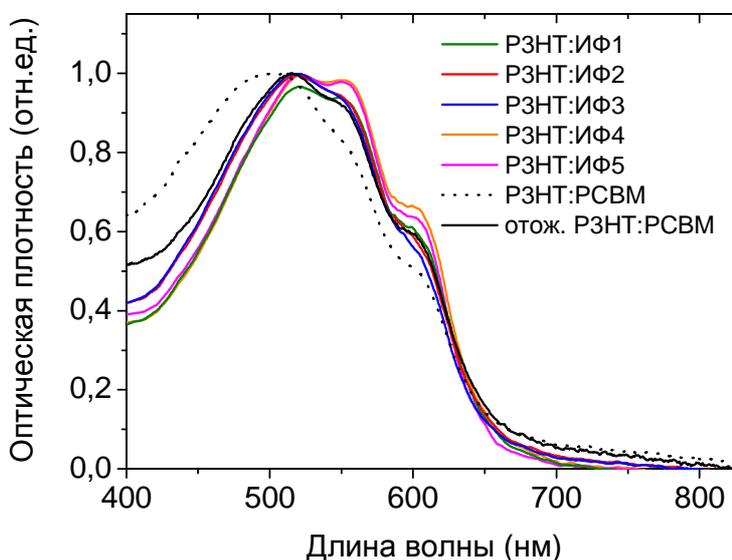


Рис. 70. Спектры поглощения плёнок смесей РЗНТ:ИФ1 – 5 и РЗНТ:РСВМ. Пунктирная линия обозначает спектр поглощения плёнки РЗНТ:РСВМ, подвергнутой термическому отжигу при 110°C в течение 15 мин.

Поверхность пленок смеси РЗНТ с индолинон-фуллеренами была исследована с помощью АСМ. Поверхности всех плёнок на основе РЗНТ:ИФ1 – 5 имеют похожий вид, наблюдается фазо-разделённая морфология с характерными высотами доменов 10 – 40 нм, что близко к значениям для стандартных плёнок на основе РЗНТ:РСВМ. На рис. показано типичное АСМ изображение поверхности плёнки РЗНТ/ИФ. В противоположность плёнкам на основе РЗНТ:РСВМ, не было обнаружено каких-либо зависимостей параметров морфологии от процентного содержания индолинон-фуллеренов в смеси, при содержании индолинон-фуллеренов более 0.4. Более того, не

было обнаружено каких-либо определённых отношений между растворимостью индолинон-фуллеренов и морфологии плёнок на основе РЗНТ:ИФ1 – 5. Из данных наблюдений можно сделать предположение, что связь между растворимостью индолинон-фуллеренов и их смешиваемостью с РЗНТ не является прямой. Это находится в согласии со спектральными данными, рассмотренными выше.

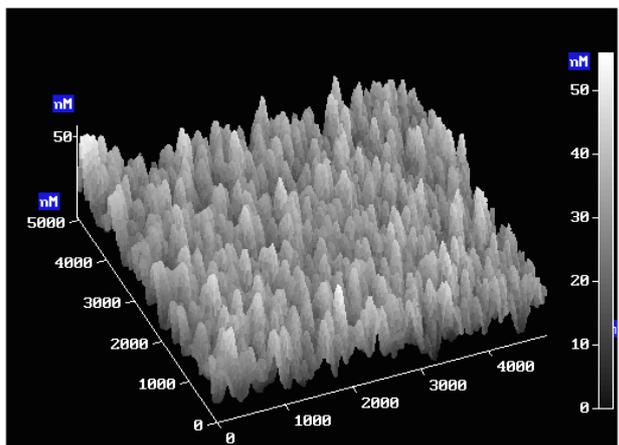


Рис. 71. Изображение поверхности неотожжённой плёнки на основе РЗНТ:ИФ3 1:1, полученное с помощью АСМ.

Как было отмечено выше, растворимость индолинон-фуллеренов возрастает в ряду начиная с ИФ1 и заканчивая ИФ5. Как видно из Табл. 13, возрастание растворимости для ИФ1 – ИФ3 приводит к увеличению эффективности органических СФ, тогда как для ИФ3 – ИФ5 не наблюдается ни какой корреляции между растворимостью и КПД. Как обсуждалось выше, рост растворимости индолинон-фуллеренов ИФ3 – ИФ5 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 КПД оптимизированных образцов на основе ИФ3 и ИФ5 практически одинаков, несмотря на то, что растворимость ИФ5 больше, чем растворимость ИФ3.

Заключение

В работе были получены следующие основные результаты:

1. Предложена численная модель органических солнечных фотоэлементов (СФ) с объемным и планарным гетеропереходом, 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. 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 ($10^{-11} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$) КПД увеличивается в четыре раза при концентрации легирующих примесей донорного или акцепторного типов $3 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$. 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 $1.5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$) 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.

Благодарности

В заключение выражаю благодарность преподавателям и сотрудникам кафедры общей физики и волновых процессов Физического факультета МГУ и Международного лазерного центра МГУ за благоприятную и дружественную атмосферу, которая окружала меня во время работы.

Отдельно хочу поблагодарить моего научного руководителя Дмитрия Юрьевича Паращука за руководство работой, всестороннюю помощь и поддержку на всех её этапах; В.В. Бруевича за интересные поставленные задачи, ценные идеи, за помощь в работе и за обучение работе на АСМ; А.А. Громченко и О.Д. Паращук за обучение технологии изготовления образцов и методике измерения вольтамперных характеристик; В.А. Дьякова за поддержание работы химической комнаты и измерения на АСМ; И.В. Головнина за помощь в измерении спектров поглощения; О.В. Козлова за обучение методу импеданс-спектроскопии; группы химиков под руководством И.П. Романовой, С.А. Пономаренко и М.Л. Кештова, предоставившие необходимые вещества; И.А. Изделиеву и В.С. Кочурова за помощь в изготовлении образцов и измерении их характеристик; а также весь коллектив лаборатории органической электроники за создание тёплой и дружеской рабочей атмосферы.

Литература

1. Zhao, J. H.; Wang, A. H.; Green, M. A. High-efficiency PERL and PERT silicon solar cells on FZ and MCZ substrates. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2001**, *65*, 429-435.
2. *Spire pushes solar cell record to 42.3%*. 07.10.2010; Available from: <http://optics.org/news/1/5/5>.
3. Tao, M. Inorganic Photovoltaic Solar Cells: Silicon and Beyond. *The Electrochemical Society Interface* **2008**, *17*, 30-35.
4. Tang, C. W. 2-Layer Organic Photovoltaic Cell. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.
5. Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks. *Nature* **1995**, *376*, 498-500.
6. Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells - Enhanced Efficiencies Via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **1995**, *270*, 1789-1791.
7. Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2015**, *23*, 1-9.
8. Boudreault, P. L. T.; Najari, A.; Leclerc, M. Processable Low-Bandgap Polymers for Photovoltaic Applications. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 456-469.
9. Liang, Y. Y.; Wu, Y.; Feng, D. Q.; Tsai, S. T.; Son, H. J.; Li, G.; Yu, L. P. Development of New Semiconducting Polymers for High Performance Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 56-57.
10. Chen, H.-Y.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y.; Li, G. Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency. *Nat. Photon.* **2009**, *3*, 649-653.
11. Valitov, M. I.; Romanova, I. P.; Gromchenko, A. A.; Shaikhutdinova, G. R.; Yakhvarov, D. G.; Bruevich, V. V.; Dyakov, V. A.; Sinyashin, O. G.; Paraschuk, D. Y. Indolinone-substituted methanofullerene—A new acceptor for organic solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2012**, *103*, 48-52.
12. van der Zanden, B.; Goossens, A. Oxygen doping of TiO₂/poly(phenylene-vinylene) bilayer solar cells. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6959-6965.
13. Glatthaar, M.; Riede, M.; Keegan, N.; Sylvester-Hvid, K.; Zimmermann, B.; Niggemann, M.; Hinsch, A.; Gombert, A. Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2007**, *91*, 390-393.
14. Garcia-Belmonte, G.; Munar, A.; Barea, E. M.; Bisquert, J.; Ugarte, I.; Pacios, R. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy. *Org. Electron.* **2008**, *9*, 847-851.
15. Hoshino, S.; Yoshida, M.; Uemura, S.; Kodzasa, T.; Takada, N.; Kamata, T.; Yase, K. Influence of moisture on device characteristics of polythiophene-based field-effect transistors. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 5088-5093.
16. Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo, K. Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1233-1271.

17. Blochwitz, J.; Pfeiffer, M.; Fritz, T.; Leo, K. Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 729-731.
18. Zhou, X.; Blochwitz, J.; Pfeiffer, M.; Nollau, A.; Fritz, T.; Leo, K. Enhanced hole injection into amorphous hole-transport layers of organic light-emitting diodes using controlled p-type doping. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 310-314.
19. Pfeiffer, M.; Beyer, A.; Plonnigs, B.; Nollau, A.; Fritz, T.; Leo, K.; Schlettwein, D.; Hiller, S.; Wohrle, D. Controlled p-doping of pigment layers by cosublimation: Basic mechanisms and implications for their use in organic photovoltaic cells. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **2000**, *63*, 83-99.
20. Taima, T.; Sakai, J.; Yamanari, T.; Saito, K. Doping effects for organic photovoltaic cells based on small-molecular-weight semiconductors. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2009**, *93*, 742-745.
21. Duong, D. T.; Wang, C. C.; Antono, E.; Toney, M. F.; Salleo, A. The chemical and structural origin of efficient p-type doping in PЗНТ. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 1330-1336.
22. Труханов В. А. Влияние легирования на вольтамперные характеристики органических фотоэлементов // XVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, 12 - 15 апреля 2010.
23. Trukhanov V. A., Bruevich V. V., Paraschuk D. Y. 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), Kazan, Russia, 23-26 August, 2010.
24. Trukhanov V. A., Bruevich V. V., Paraschuk D. Y. Influence of doping performance of organic solar cells // E-MRS 2011 Spring Meeting and Bilateral Energy Conference, Nice, France, 9-13 May, 2011.
25. Trukhanov V. A., Bruevich V. V., Paraschuk D. Y. Modeling of doped organic solar cells // 24th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion (QUANTSOL 2012 Winter workshop), Bad Gastein, Austria, March 11-16, 2012.
26. Trukhanov V. A., Bruevich V. V., Paraschuk D. Y. Doped organic solar cells: numerical modeling // 5th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE12) Thessaloniki, Greece, 5 July 2012.
27. Trukhanov V. A., Bruevich V. V., Paraschuk D. Y. How high can fill factor be in organic solar cells? // 25th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion - (QUANTSOL 2013), Bad Gastein, Austria, March 3-7, 2013.
28. Труханов В. А. Превышение фактора заполнения вольтамперных характеристик органических солнечных фотоэлементов предела Шокли-Квайссера. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013», Москва, Россия, 8 - 13 апреля 2013
29. Trukhanov V. A., Bruevich V. V., Paraschuk D. Y. 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), Moscow, Russia, June 18-22, 2013.

30. Trukhanov V. A., Bruevich V. V., Paraschuk D. Y. The fill factor dependence on doping for bilayer organic solar cells // International Conference on Synthetic Metals (ICSM 2014), Turku, Finland, June 30 - July 5, 2014.
31. Trukhanov V. A., Mannanov A. L., Paraschuk D. Y. The role of bathocuproine layer in polymer solar cells with different fullerene derivatives // International Conference on Synthetic Metals (ICSM 2014), Turku, Finland, June 30 - July 5, 2014.
32. Trukhanov V. A., Bruevich V. V., Paraschuk D. Y. 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), Moscow Region, Russia, September 21-26, 2014.
33. Trukhanov V. A., Bruevich V. V., Paraschuk D. Y. Effect of doping on performance of organic solar cells. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 205318/I-XIV.
34. 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. Y.; Sinyashin, O. G. Novel indolinone methanofullerenes for bulk-heterojunction solar cells. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1121-1128.
35. Madsen, M. V.; Gevorgyan, S. A.; Pacios, R.; Ajuria, J.; Etxebarria, I.; Kettle, J.; Bristow, N. D.; Neophytou, M.; Choulis, S. A.; Roman, L. S.; Yohannes, T.; Cester, A.; Cheng, P.; Zhan, X. W.; Wu, J.; Xie, Z. Y.; Tu, W. C.; He, J. H.; Fell, C. J.; Anderson, K.; Hermenau, M.; Bartesaghi, D.; Koster, L. J. A.; Machui, F.; Gonzalez-Valls, I.; Lira-Cantu, M.; Khlyabich, P. P.; Thompson, B. C.; Gupta, R.; Shanmugam, K.; Kulkarni, G. U.; Galagan, Y.; Urbina, A.; Abad, J.; Roesch, R.; Hoppe, H.; Morvillo, P.; Bobeico, E.; Panaitescu, E.; Menon, L.; Luo, Q.; Wu, Z. W.; Ma, C. Q.; Hambarian, A.; Melikyan, V.; Hamsch, M.; Burn, P. L.; Meredith, P.; Rath, T.; Dunst, S.; Trimmel, G.; Bardizza, G.; Mullejans, H.; Goryachev, A. E.; Misra, R. K.; Katz, E. A.; Takagi, K.; Magaino, S.; Saito, H.; Aoki, D.; Sommeling, P. M.; Kroon, J. M.; Vangerven, T.; Manca, J.; Kesters, J.; Maes, W.; Bobkova, O. D.; Trukhanov, V. A.; Paraschuk, D. Y.; Castro, F. A.; Blakesley, J.; Tuladhar, S. M.; Rohr, J. A.; Nelson, J.; Xia, J. B.; Parlak, E. A.; Tumay, T. A.; Egelhaaf, H. J.; Tanenbaum, D. M.; Ferguson, G. M.; Carpenter, R.; Chen, H. Z.; Zimmermann, B.; Hirsch, L.; Wantz, G.; Sun, Z. Q.; Singh, P.; Bapat, C.; Offermans, T.; Krebs, F. C. Worldwide outdoor round robin study of organic photovoltaic devices and modules. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2014**, *130*, 281-290.
36. Trukhanov, V. A.; Bruevich, V. V.; Paraschuk, D. Y. Fill factor in organic solar cells can exceed the Shockley-Queisser limit. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 11478/1-10.
37. 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* **2013**, *55*, 723-736.
38. 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*, 96-116.

39. Труханов, В. А.; Паращук, Д. Ю. Нефуллереновые акцепторы для органических солнечных фотоэлементов. *Высокомолекулярные соединения, Серия С* **2014**, *56*, 72-83.
40. Heeger, A. J. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture). *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 2591-2611.
41. Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. Plastic solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15-26.
42. Knupfer, M. Exciton binding energies in organic semiconductors. *Appl. Phys. A* **2003**, *77*, 623-626.
43. Родо, М., *Полупроводниковые материалы*. 1971, Москва: Металлургия.
44. Mihailetchi, V. D.; Xie, H. X.; de Boer, B.; Koster, L. J. A.; Blom, P. W. M. Charge transport and photocurrent generation in poly (3-hexylthiophene): Methanofullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 699-708.
45. Blom, P. W. M.; deJong, M. J. M.; Vleggaar, J. J. M. Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3308-3310.
46. Tuladhar, S. M.; Poplavskyy, D.; Choulis, S. A.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J. Ambipolar charge transport in films of methanofullerene and poly(phenylenevinylene)/methanofullerene blends. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1171-1182.
47. Kallmann, H.; Pope, M. Photovoltaic Effect in Organic Crystals. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 585-586.
48. Barker, J. A.; Ramsdale, C. M.; Greenham, N. C. Modeling the current-voltage characteristics of bilayer polymer photovoltaic devices. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 075205.
49. Koster, L. J. A.; Smits, E. C. P.; Mihailetchi, V. D.; Blom, P. W. M. Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 085205.
50. Markov, D. E.; Amsterdam, E.; Blom, P. W. M.; Sieval, A. B.; Hummelen, J. C. Accurate measurement of the exciton diffusion length in a conjugated polymer using a heterostructure with a side-chain cross-linked fullerene layer. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5266-5274.
51. Shaw, P. E.; Ruseckas, A.; Samuel, I. D. W. Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene). *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3516-3520.
52. Cnops, K.; Rand, B. P.; Cheyns, D.; Verreert, B.; Empl, M. A.; Heremans, P. 8.4% efficient fullerene-free organic solar cells exploiting long-range exciton energy transfer. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3406.
53. Oregan, B.; Gratzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
54. Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nature Materials* **2007**, *6*, 497-500.
55. Riedel, I.; Parisi, J.; Dyakonov, V.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Hummelen, J. C. Effect of temperature and illumination on the electrical characteristics of polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 38-44.

56. Liu, Y.; Zhao, J.; Li, Z.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Yan, H. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5293.
57. van Duren, J. K. J.; Yang, X. N.; Loos, J.; Bulle-Lieuwma, C. W. T.; Sieval, A. B.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. Relating the morphology of poly(p-phenylene vinylene)/methanofullerene blends to solar-cell performance. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 425-434.
58. Brabec, C. J.; Shaheen, S. E.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Denk, P. Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1288-1290.
59. Schilinsky, P.; Waldauf, C.; Hauch, J.; Brabec, C. J. Simulation of light intensity dependent current characteristics of polymer solar cells. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 2816-2819.
60. Brabec, C. J. Organic photovoltaics: technology and market. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2004**, *83*, 273-292.
61. Sze, S. M., *Semiconductor devices*. 1969, New-York: Wiley.
62. Koster, L. J. A.; Mihailetschi, V. D.; Ramaker, R.; Blom, P. W. M. Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer : fullerene solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 123509.
63. Dyakonov, V. The polymer-fullerene interpenetrating network: one route to a solar cell approach. *Physica E* **2002**, *14*, 53-60.
64. Бонч-Бруевич, В. Л.; Калашников, С. Г., *Физика полупроводников*. 1977, Москва: Наука.
65. Kasap, S. O., *Principles of electronic materials and devices*. 2006, New-York: McGraw-Hill.
66. Roichman, Y.; Tessler, N. Generalized Einstein relation for disordered semiconductors - Implications for device performance. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1948-1950.
67. Фаренбрух, А.; Бьюб, Р., *Солнечные элементы. Теория и эксперимент*. . 1987, Москва: Энергоатомиздат.
68. Langevin, P. The recombination and mobilities of ions in gases. *Ann. Chim. Phys.* **1903**, *28*, 433-530.
69. Langevin, P. The theory of brownian movement. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1908**, *146*, 530-533.
70. Onsager, L. Initial recombination of ions. *Phys. Rev.* **1938**, *54*, 554-557.
71. Braun, C. L. Electric-field assisted dissociation of charge-transfer states as a mechanism of photocarrier production. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4157-4161.
72. Goliber, T. E.; Perlstein, J. H. Analysis Of Photogeneration In A Doped Polymer System In Terms Of A Kinetic-Model For Electric-Field-Assisted Dissociation Of Charge-Transfer States. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4162-4167.
73. Mihailetschi, V. D.; Koster, L. J. A.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M. Photocurrent generation in polymer-fullerene bulk heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 216601.
74. Wagenpfahl, A.; Deibel, C.; Dyakonov, V. Organic Solar Cell Efficiencies Under the Aspect of Reduced Surface Recombination Velocities. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2010**, *16*, 1759-1763.

75. Wagenpfahl, A.; Rauh, D.; Binder, M.; Deibel, C.; Dyakonov, V. S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices. *Phys Rev B* **2010**, *82*, 115306.
76. Jonscher, A. K. Electronic properties of amorphous dielectric films. *Thin Solid Films* **1967**, *1*, 213-234.
77. Brédas, J.-L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971-5004.
78. Brabec, C. J. Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374-380.
79. Scharber, M. C.; Wühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. L. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789-794.
80. Deibel, C.; Wagenpfahl, A.; Dyakonov, V. Influence of charge carrier mobility on the performance of organic solar cells. *Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett.* **2008**, *2*, 175-177.
81. Blom, P. W. M.; Mihailetschi, V. D.; Koster, L. J. A.; Markov, D. E. Device physics of polymer : fullerene bulk heterojunction solar cells. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1551-1566.
82. Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 45-61.
83. Sievers, D. W.; Shrotriya, V.; Yang, Y. Modeling optical effects and thickness dependent current in polymer bulk-heterojunction solar cells. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 114509
84. Gregg, B. A. Charged defects in soft semiconductors and their influence on organic photovoltaics. *Soft Matter.* **2009**, *5*, 2985-2989.
85. Gregg, B. A. Excitonic solar cells. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4688-4698.
86. Gregg, B. A.; Chen, S. G.; Cormier, R. A. Coulomb forces and doping in organic semiconductors. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4586-4599.
87. Gregg, B. A.; Cormier, R. A. Doping molecular semiconductors: n-Type doping of liquid crystal perylene diimide. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7959-7960.
88. Gregg, B. A. Transport in Charged Defect-Rich pi-Conjugated Polymers. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5899-5901.
89. Lüssem, B.; Riede, M.; Leo, K. Doping of organic semiconductors. *Phys. stat. sol. A* **2013**, *210*, 9-43.
90. Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3693-3723.
91. Dicker, G.; de Haas, M. P.; Warman, J. M.; de Leeuw, D. M.; Siebbeles, L. D. A. The disperse charge-carrier kinetics in regioregular poly(3-hexylthiophene). *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17818-17824.
92. Wang, D.; Kopidakis, N.; Reese, M. O.; Gregg, B. A. Treating Poly(3-hexylthiophene) with Dimethylsulfate Improves Its Photoelectrical Properties. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6307-6309.
93. Bian, L.; Zhu, E.; Tang, J.; Tang, W.; Zhang, F. Recent progress in the design of narrow bandgap conjugated polymers for high-efficiency organic solar cells. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 1292-1331.
94. *Solarmer*. Available from: <http://www.solarmer.com/>.

95. Shiraishi, K.; Yamamoto, T. New pi-conjugated polymers constituted of dialkoxybenzodithiophene units: synthesis and electronic properties. *Synth. Met.* **2002**, *130*, 139-147.
96. Pan, H. L.; Li, Y. N.; Wu, Y. L.; Liu, P.; Ong, B. S.; Zhu, S. P.; Xu, G. Synthesis and thin-film transistor performance of poly(4,8-didodcylenzo 1,2-b : 4,5-b ' dithiophene). *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3237-3241.
97. Pan, H. L.; Li, Y. N.; Wu, Y. L.; Liu, P.; Ong, B. S.; Zhu, S. P.; Xu, G. Low-temperature, solution-processed, high-mobility polymer semiconductors for thin-film transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4112-4113.
98. Hou, J. H.; Park, M. H.; Zhang, S. Q.; Yao, Y.; Chen, L. M.; Li, J. H.; Yang, Y. Bandgap and molecular energy level control. of conjugated polymer photovoltaic materials based on benzo 1,2-b : 4,5-b' dithiophene. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6012-6018.
99. Neef, C. J.; Brotherston, I. D.; Ferraris, J. P. Synthesis and electronic properties of poly(2-phenylthieno 3,4-b thiophene): A new low band gap polymer. *Chem.f Mater.* **1999**, *11*, 1957-1958.
100. Liang, Y. Y.; Feng, D. Q.; Wu, Y.; Tsai, S. T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. P. Highly Efficient Solar Cell Polymers Developed via Fine-Tuning of Structural and Electronic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792-7799.
101. Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S. T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135-E138.
102. Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868-5923.
103. Liang, Y.; Yu, L. A New Class of Semiconducting Polymers for Bulk Heterojunction Solar Cells with Exceptionally High Performance. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1227-1236.
104. Huang, J. S.; Li, G.; Yang, Y. Influence of composition and heat-treatment on the charge transport properties of poly(3-hexylthiophene) and 6,6 -phenyl C-61-butyric acid methyl ester blends. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 112105.
105. Choi, J. H.; Son, K.-I.; Kim, T.; Kim, K.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. Thienyl-substituted methanofullerene derivatives for organic photovoltaic cells. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 475-482.
106. Zhang, Y.; Yip, H.-L.; Acton, O.; Hau, S. K.; Huang, F.; Jen, A. K. Y. A Simple and Effective Way of Achieving Highly Efficient and Thermally Stable Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cells Using Amorphous Fullerene Derivatives as Electron Acceptor. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2598-2600.
107. Kooistra, F. B.; Knol, J.; Kastenberg, F.; Popescu, L. M.; Verhees, W. J. H.; Kroon, J. M.; Hummelen, J. C. Increasing the Open Circuit Voltage of Bulk-Heterojunction Solar Cells by Raising the Lumo Level of the Acceptor. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 551-554.
108. Troshin, P. A.; Hoppe, H.; Renz, J.; Egginger, M.; Mayorova, J. Y.; Goryochev, A. E.; Peregudov, A. S.; Lyubovskaya, R. N.; Gobsch, G.; Sariciftci, N. S.; Razumov, V. F. Material Solubility-Photovoltaic Performance Relationship in the Design of Novel Fullerene Derivatives for Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 779-788.

109. Brabec, C. J.; Gowrisanker, S.; Halls, J. J. M.; Laird, D.; Jia, S.; Williams, S. P. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3839-3856.
110. Паращук, Д. Ю.; Кокорин, А. И. Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии. *Росс. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)* **2008**, *52*, 107-117.
111. Faist, M. A.; Keivanidis, P. E.; Foster, S.; Wobkenberg, P. H.; Anthopoulos, T. D.; Bradley, D. D. C.; Durrant, J. R.; Nelson, J. Effect of Multiple Adduct Fullerenes on Charge Generation and Transport in Photovoltaic Blends with Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl). *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **2011**, *49*, 45-51.
112. Lenes, M.; Wetzelaer, G.-J. A. H.; Kooistra, F. B.; Veenstra, S. C.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M. Fullerene bisadducts for enhanced open-circuit voltages and efficiencies in polymer solar cells. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2116.
113. Faist, M. A.; Shoaee, S.; Tuladhar, S.; Dibb, G. F. A.; Foster, S.; Gong, W.; Kirchartz, T.; Bradley, D. D. C.; Durrant, J. R.; Nelson, J. Understanding the Reduced Efficiencies of Organic Solar Cells Employing Fullerene Multiadducts as Acceptors. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 744-752.
114. Matsuo, Y.; Sato, Y.; Niinomi, T.; Soga, I.; Tanaka, H.; Nakamura, E. Columnar Structure in Bulk Heterojunction in Solution-Processable Three-Layered p-i-n Organic Photovoltaic Devices Using Tetrabenzoporphyrin Precursor and Silylmethyl 60 fullerene. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16048-16050.
115. Zhao, G.; He, Y.; Li, Y. 6.5% Efficiency of Polymer Solar Cells Based on poly(3-hexylthiophene) and Indene-C-60 Bisadduct by Device Optimization. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4355-4358.
116. He, Y.; Chen, H.-Y.; Hou, J.; Li, Y. Indene-C-60 Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1377-1382.
117. Ross, R. B.; Cardona, C. M.; Swain, F. B.; Guldi, D. M.; Sankaranarayanan, S. G.; Van Keuren, E.; Holloway, B. C.; Drees, M. Tuning Conversion Efficiency in Metallo Endohedral Fullerene-Based Organic Photovoltaic Devices. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2332-2337.
118. Ross, R. B.; Cardona, C. M.; Guldi, D. M.; Sankaranarayanan, S. G.; Reese, M. O.; Kopidakis, N.; Peet, J.; Walker, B.; Bazan, G. C.; Van Keuren, E.; Holloway, B. C.; Drees, M. Endohedral fullerenes for organic photovoltaic devices. *Nature Materials* **2009**, *8*, 208-212.
119. Fagan, P. J.; Calabrese, J. C.; Malone, B. The Chemical Nature of Buckminsterfullerene (C60) and the Characterization of a Platinum Derivative. *Science* **1991**, *252*, 1160-1161.
120. Brady, F. J.; Cardin, D. J.; Domin, M. New Organometallic Complexes of Buckminsterfullerene Having Pi-Bonded Nickel, Palladium, or Platinum With Triorganophosphite Ligands, and Their Characterization. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 169-172.
121. Peregudova, S. M.; Denisovich, L. I.; Martynova, E. V.; Tsikalova, M. V.; Novikov, Y. N. Electrochemical Oxidation and Reduction of Osmium and Iridium Complexes With Fullerene C-60. *Russian Journal of Electrochemistry* **2008**, *44*, 249-253.
122. Zapunidi, S. A.; Martyanov, D. S.; Nechvolodova, E. M.; Tsikalova, M. V.; Novikov, Y. N.; Paraschuk, D. Y. Approaches to low-bandgap polymer solar cells:

- using polymer charge-transfer complexes and fullerene metallocomplexes. *J. Pure and Appl. Chem.* **2008**, *80*, 2151-2161.
123. Chirvase, D.; Parisi, J.; Hummelen, J. C.; Dyakonov, V. Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites. *Nanotechnology* **2004**, *15*, 1317-1323.
 124. Anctil, A.; Babbitt, C.; Landi, B.; Raffaele, R. P.; Ieee, *Life-Cycle Assessment Of Organic Solar Cell Technologies*, in *35th Ieee Photovoltaic Specialists Conference*. 2010. p. 742-747.
 125. Anctil, A.; Babbitt, C. W.; Raffaele, R. P.; Landi, B. J. Material and Energy Intensity of Fullerene Production. *Environmental Science & Technology* **2011**, *45*, 2353-2359.
 126. Sonar, P.; Lim, J. P. F.; Chan, K. L. Organic non-fullerene acceptors for organic photovoltaics. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 1558-1574.
 127. Facchetti, A. Polymer donor-polymer acceptor (all-polymer) solar cells. *Materials Today* **2013**, *16*, 123-132.
 128. Juška, G.; Genevičius, K.; Österbacka, R.; Arlauskas, K.; Kreouzis, T.; Bradley, D. D. C.; Stubb, H. Initial transport of photogenerated charge carriers in pi-conjugated polymers. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 081201.
 129. Gummel, H. K. Self-Consistent Iterative Scheme For 1-Dimensional Steady State Transistor Calculations. *IEEE Trans. Electron Devices* **1964**, *ED11*, 455-465.
 130. Scharfetter, D. L.; Gummel, H. K. Large-Signal Analysis Of A Silicon Read Diode Oscillator. *IEEE Trans. Electron Devices* **1969**, *ED16*, 64-77.
 131. Самарский, А. А.; Гулин, А. В., *Численные методы: Учеб. пособие для вузов.* . 1989, Москва: Наука.
 132. Калиткин, Н. Н., *Численные методы.* 1978, Москва: Наука.
 133. Mihailetchi, V. D.; van Duren, J. K. J.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Kroon, J. M.; Rispens, M. T.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M. Electron transport in a methanofullerene. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 43-46.
 134. Baumann, A.; Lorrman, J.; Deibel, C.; Dyakonov, V. Bipolar charge transport in poly(3-hexyl thiophene)/methanofullerene blends: A ratio dependent study. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 252104.
 135. Kim, J. S.; Granstrom, M.; Friend, R. H.; Johansson, N.; Salaneck, W. R.; Daik, R.; Feast, W. J.; Cacialli, F. Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6859-6870.
 136. Liu, A.; Zhao, S.; Rim, S. B.; Wu, J.; Konemann, M.; Erk, P.; Peumans, P. Control of electric field strength and orientation at the donor-acceptor interface in organic solar cells. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1065-1070.
 137. Sumpter, B. G.; Meunier, V. Can computational approaches aid in untangling the inherent complexity of practical organic photovoltaic systems? *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2012**, *50*, 1071-1089.
 138. Stelzl, F. F.; Würfel, U. Modeling the influence of doping on the performance of bulk heterojunction organic solar cells: One-dimensional effective semiconductor versus two-dimensional donor/acceptor model. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 075315.

139. Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. Solar cell efficiency tables (version 39). *Prog. Photovoltaics* **2012**, *20*, 12-20.
140. Godovsky, D. Modeling the ultimate efficiency of polymer solar cell using Marcus theory of electron transfer. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 190-194.
141. Giebink, N. C.; Wiederrecht, G. P.; Wasielewski, M. R.; Forrest, S. R. Thermodynamic efficiency limit of excitonic solar cells. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 195326.
142. Koster, L. J. A.; Shaheen, S. E.; Hummelen, J. C. Pathways to a New Efficiency Regime for Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1246-1253.
143. Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of P-N Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510-519.
144. Guo, X. G.; Zhou, N. J.; Lou, S. J.; Smith, J.; Tice, D. B.; Hennek, J. W.; Ortiz, R. P.; Navarrete, J. T. L.; Li, S. Y.; Strzalka, J.; Chen, L. X.; Chang, R. P. H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. Polymer solar cells with enhanced fill factors. *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 825-833.
145. Wagner, J.; Gruber, M.; Hinderhofer, A.; Wilke, A.; Broker, B.; Frisch, J.; Amsalem, P.; Vollmer, A.; Opitz, A.; Koch, N.; Schreiber, F.; Brutting, W. High Fill Factor and Open Circuit Voltage in Organic Photovoltaic Cells with Diindenoperylene as Donor Material. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 4295-4303.
146. Green, M. A. General Solar-Cell Curve Factors Including Effects of Ideality Factor, Temperature and Series Resistance. *Solid State Electron.* **1977**, *20*, 265-266.
147. Deibel, C.; Strobel, T.; Dyakonov, V. Role of the Charge Transfer State in Organic Donor-Acceptor Solar Cells. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4097-4111.
148. Wang, Z. B.; Helander, M. G.; Greiner, M. T.; Qiu, J.; Lu, Z. H. Carrier mobility of organic semiconductors based on current-voltage characteristics. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 034506.
149. Zimmermann, B.; Glatthaar, M.; Niggemann, M.; Riede, M.; Hinsch, A. Electroabsorption studies of organic bulk-heterojunction solar cells. *Thin Solid Films* **2005**, *493*, 170-174.
150. Glatthaar, M.; Mingirulli, N.; Zimmermann, B.; Ziegler, T.; Kern, R.; Niggemann, M.; Hinsch, A.; Gombert, A. Impedance spectroscopy on organic bulk-heterojunction solar cells. *Phys. Status Solidi A-Appl. Mat.* **2005**, *202*, R125-R127.
151. Kozlov, O. V.; Zapunidi, S. A. Reversible oxygen doping of conjugated polymer and its dedoping studied by Mott-Schottky analysis. *Synth. Met.* **2013**, *169*, 48-54.
152. Chen, H. J.; Wang, L.; Chiu, W. Y. Effects of annealing treatment on the properties of MEH-PPV/titania hybrids prepared via in situ sol-gel reaction. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4750-4761.
153. Ma, W. L.; Yang, C. Y.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617-1622.
154. Cugola, R.; Giovanella, U.; Di Gianvincenzo, P.; Bertini, F.; Catellani, M.; Luzzati, S. Thermal characterization and annealing effects of polythiophene/fullerene photoactive layers for solar cells. *Thin Solid Films* **2006**, *511*, 489-493.
155. Hu, T.; Zhang, F. J.; Xu, Z.; Zhao, S. L.; Yue, X.; Yuan, G. C. Effect of UV-ozone treatment on ITO and post-annealing on the performance of organic solar cells. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 754-756.

156. Cho, S.; Lee, K.; Yuen, J.; Wang, G. M.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Surin, M.; Lazzaroni, R. Thermal annealing-induced enhancement of the field-effect mobility of regioregular poly(3-hexylthiophene) films. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 114503.
157. Kymakis, E.; Koudoumas, E.; Franghiadakis, I.; Amaratunga, G. A. J. Post-fabrication annealing effects in polymer-nanotube photovoltaic cells. *J. Phys. D-Appl. Phys.* **2006**, *39*, 1058-1062.
158. Tsoi, W. C.; James, D. T.; Kim, J. S.; Nicholson, P. G.; Murphy, C. E.; Bradley, D. D.; Nelson, J.; Kim, J. S. The nature of in-plane skeleton Raman modes of P3HT and their correlation to the degree of molecular order in P3HT:PCBM blend thin films. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9834-9843.
159. Cook, S.; Ohkita, H.; Kim, Y.; Benson-Smith, J. J.; Bradley, D. D. C.; Durrant, J. R. A photophysical study of PCBM thin films. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *445*, 276-280.