

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.Ломоносова

На правах рукописи

Маннанов Артур Линарович

**Органические солнечные элементы
на основе звездообразных и линейных
донорно-акцепторных сопряженных молекул**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

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

- Научный руководитель** – **Паращук Дмитрий Юрьевич** – доктор физико-математических наук, доцент
- Официальные оппоненты** – **Годовский Дмитрий Юльевич** – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
- Никитенко Владимир Роленович** – доктор физико-математических наук, профессор Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»
- Тамеев Алексей Раисович** – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Защита диссертации состоится 21 сентября 2023 г. в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.013.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 2, физический факультет, ауд. _____

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/013.3/2569>

Автореферат разослан « ___ » _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

И.А. Малышкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В связи с ежегодным ростом глобального потребления энергии в настоящее время активно развиваются альтернативные источники энергии, среди которых наиболее перспективным возобновляемым энергетическим ресурсом для человечества является энергия Солнца, преобразование которой в электричество возможно благодаря полупроводниковым солнечным элементам (СЭ). До недавнего времени развитие солнечной энергетики в основном было связано с СЭ на основе неорганических полупроводников, которые имеют достаточно высокие эффективности преобразования энергии, превышающие 20% [1]. Однако, их широкое распространение сдерживается сложным и затратным производством и, как следствие, высокой ценой вырабатываемой ими электроэнергии. Поэтому для расширения областей применения СЭ активно разрабатываются новые фотовольтаические материалы и технологии для создания конкурентоспособных устройств.

В качестве таких фотовольтаических материалов нового поколения рассматривают органические полупроводники, в частности полупроводниковые полимеры и низкомолекулярные соединения. Органические солнечные элементы (ОСЭ), основанные на тонких плёнках органических полупроводников, в принципе могут быть легко изготовлены с помощью простых и малозатратных технологий, например, методами рулонной печати. Свойства, присущие ОСЭ, позволяют их использовать везде, где требуются механическая гибкость, малый вес и большая площадь. Эффективности ОСЭ стремительно возрастали в последние годы, достигнув значений 17–18% для лучших лабораторных образцов [2,3]. Тем не менее, это все еще меньше, чем у неорганических. Наиболее эффективные ОСЭ основаны на гетеропереходе II типа, образующемся при контакте двух органических полупроводников – донора электронов и акцептора электронов. Гетеропереход необходим для разделения на свободные заряды экситонов – связанных электронно-дырочных пар, которые образуются в органических полупроводниках при поглощении фотонов и имеют энергию связи, существенно превышающую тепловую энергию. ОСЭ с рекордной на сегодняшний день эффективностью – это устройства с объёмным гетеропереходом. В фотоактивном слое таких ОСЭ донор и акцептор имеют нанофазное разделение, и их контакт распределён по всему фотоактивному слою, что позволяет разделять на свободные заряды практически все сгенерированные экситоны. В то же время, наноморфологию фотоактивного слоя

сложно контролировать, она сильно зависит от методов и условий нанесения пленки, а также от ее постобработки [4]. Более того, она может меняться со временем из-за термодинамической нестабильности фаз [5]. По этой причине в последнее время также обращают на себя внимание и ОСЭ на основе одного донорно-акцепторного материала, донорные и акцепторные фрагменты в котором ковалентно связаны.

Донорно-акцепторные (Д-А) сопряженные молекулы являются одними из наиболее перспективных органических архитектур для использования как в гетеропереходных, так и в однокомпонентных ОСЭ. Д-А концепция в молекулярном дизайне сопряженных молекул позволяет точно настраивать свойства материалов на их основе, такие как уровни энергии граничных орбиталей, спектры поглощения и люминесценции, фазовое поведение, подвижность носителей заряда и другие. Эта концепция используется при молекулярном проектировании как сопряженных полимеров, так и малых молекул; при этом последние характеризуются монодисперсностью, контролируемым уровнем молекулярной чистоты и хорошей воспроизводимостью характеристик фотовольтаических устройств от партии к партии. На свойства материалов влияет и разветвленность архитектуры Д-А молекул: звездообразная архитектура обладает рядом преимуществ перед линейной, таких как повышенная растворимость, меньшая анизотропия оптических и электрических свойств, более высокое значение молярных коэффициентов экстинкции. Выявление корреляций между структурой молекул, свойствами материалов и эффективностью устройств на их основе ускорит дальнейший прогресс в области гетеропереходных и однокомпонентных ОСЭ.

Однокомпонентные ОСЭ заслуживают особого внимания. На данный момент их эффективности не велики [6]. Причины низкой эффективности и способы ее повышения остаются малоизученными. Более глубокое изучение процессов, происходящих при работе однокомпонентных ОСЭ, позволит понять, какие необходимо синтезировать новые Д-А материалы для фотоактивного слоя высокоэффективных, стабильных и простых в изготовлении однокомпонентных ОСЭ.

Цель и задачи работы

Целью работы является определение влияния молекулярной структуры звездообразных и линейных Д-А сопряженных молекул на фотоэлектрические характеристики ОСЭ на их основе, а также выявление механизмов фотогенерации и рекомбинации зарядов в однокомпонентных ОСЭ.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- 1) разработка методики изготовления лабораторных образцов однокомпонентных и гетеропереходных ОСЭ и измерения их основных характеристик;
- 2) изготовление образцов однокомпонентных и гетеропереходных ОСЭ, измерение и анализ их характеристик;
- 3) измерение подвижности носителей заряда в тонких пленках исследуемых молекул, а также их смесей с фуллереновым и нефуллереновым акцепторами;
- 4) анализ процессов фотогенерации и рекомбинации зарядов в однокомпонентных ОСЭ в рамках известных теоретических моделей;
- 5) исследование влияния химической структуры звездообразных и линейных Д-А молекул на фотоэлектрические характеристики однокомпонентных и гетеропереходных ОСЭ.

Научная новизна

В работе впервые представлена и опробована на различных образцах СЭ спектральная методика для точных измерений эффективности СЭ. Изготовлены и охарактеризованы однокомпонентные ОСЭ на основе новых звездообразных Д-А сопряженных молекул на основе трифениламинового ядра и алкил- или фенилдициановинильных концевых групп с эффективностью более 1%. Фотогенерация зарядов в однокомпонентных ОСЭ на основе звездообразных Д-А сопряженных молекул впервые описана моделью Онзагера диссоциации зарядовых пар. Систематически исследовано влияние типа центра и длины олигодиофенового π -спейсера в звездообразных Д-(π -А)₃ молекулах на эффективность однокомпонентных и гетеропереходных ОСЭ на их основе. Исследовано влияние длины сопряжения и типа акцепторной группы линейных Д-А олигодиофеновых молекул на фотоэлектрические характеристики гетеропереходных нефуллереновых ОСЭ.

Научная и практическая значимость

Разработанная спектральная методика для точного измерения эффективности СЭ облегчит сравнение результатов для разных научных групп и между различными технологиями СЭ, способствуя достоверности исследований и разработок в области фотовольтаики. Было показано, что полевой механизм фотогенерации зарядов является узким местом в работе однокомпонентных ОСЭ на основе звездообразных Д-А сопряженных молекул, что свидетельствует о том, что межмолекулярная делокализация заряда в материалах на основе сопряженных Д-А молекул будет

полезна для дальнейшего прогресса однокомпонентных ОСЭ. Было обнаружено, что тип донорного центра, акцепторной концевой группы и длина сопряжения в Д-А звездообразных и линейных молекулах сильно влияет на транспорт зарядов и эффективность однокомпонентных и гетеропереходных ОСЭ. Полученные результаты дают представление о том, как настраивать и предсказывать свойства таких материалов и фотоэлектрические характеристики ОСЭ на их основе. Выяснение взаимосвязей структура-свойства для исследованных молекул будет полезно для дальнейшего молекулярного проектирования эффективных молекул как для ОСЭ, так и для других связанных с ними оптоэлектронных применений.

Защищаемые положения

- 1) Разработанная спектральная методика измерения эффективности СЭ позволяет определять КПД СЭ, имеющих разную спектральную чувствительность, и оценивать погрешность его измерения.
- 2) Фотогенерация зарядов в однокомпонентных ОСЭ на основе звездообразных Д-А сопряженных молекул описывается моделью Онзагера диссоциации зарядовых пар.
- 3) Увеличение длины олиготиофенового π -спейсера между донорным и акцепторным блоками в звездообразных сопряженных молекулах приводит к более эффективной диссоциации экситонов и генерации большего числа свободных зарядов, что приводит к увеличению эффективности соответствующих однокомпонентных ОСЭ.
- 4) Нефуллереновые ОСЭ на основе Д-А олиготиофеновых молекул с цианоацетатными концевыми акцепторными группами имеют большую эффективность по сравнению с ОСЭ на основе аналогов с дициановинильными группами.

Достоверность и обоснованность результатов

Экспериментальные результаты, представленные в диссертации, получены с использованием современного оборудования и методик обработки экспериментальных данных, описанных в соответствующих разделах диссертационной работы. Выводы прошли проверку ведущих мировых специалистов по проблематике диссертационной работы, являющихся рецензентами высокорейтинговых журналов, индексируемых в Web of Science и Scopus, в которых были опубликованы результаты работы.

Апробация работы

По материалам диссертации опубликовано 6 научных статей в ведущих рецензируемых журналах Solar Energy, Synthetic Metals, Organic Electronics, Energies, Materials Today Energy, Dyes and Pigments, индексируемых в Web of Science и Scopus (все журналы из первого квартиля по импакт-фактору), и 9 тезисов докладов.

Основные результаты работы были представлены в 9 устных и стендовых докладах на международных конференциях: 21-й Симпозиум по производству солнечной электроэнергии в Седе Бокер (Мидрешет Бен-Гурион, Израиль, 7-8 марта 2018), 14-я Международная конференция по органической электронике ICOE–2018 (Бордо, Франция, 18-22 июня 2018), 4-я, 5-я, 6-я и 7-я Международные осенние школы-конференции по органической электронике IFSOE–2018, 2019, 2020, 2021 (Московская область, Россия, 16-20 сентября 2018, 15-20 сентября 2019, 14-17 сентября 2020, 13-16 сентября 2021), 10-я Международная конференция по материалам для передовых технологий ICMAT–2019 (Сингапур, 23-28 июня 2019), 1-я Международная школа-конференция по гибридной, органической и перовскитной фотовольтаике HOPE-PV–2019 (Москва, Россия, 21-23 октября 2019), 14-й Международный симпозиум по гибкой органической электронике ISFOE21 (Салоники, Греция, 5-8 июля 2021).

Личный вклад

Вклад автора состоит в непосредственном участии в постановке задач, планировании и проведении экспериментов, обработке результатов, их анализе и оформлении. Автор лично изготавливал образцы ОСЭ, измерял их фотоэлектрические характеристики и оптические спектры, измерял подвижности носителей зарядов, исследовал морфологию поверхностей пленок активных слоев, проводил теоретические расчеты.

Объем и структура работы

Работа состоит из общего введения, шести глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 178 страниц печатного текста, 114 рисунков, 24 таблицы, 36 формул и список цитируемой литературы из 177 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано описание проблематики работы, обосновывается актуальность темы исследования, сформулированы основные цели и задачи работы, защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость результатов исследования.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором рассмотрено устройство ОСЭ и описан их принцип работы, рассмотрены основные классы фотоактивных материалов для ОСЭ и теоретические модели процессов генерации зарядов в ОСЭ.

Во второй главе приведено описание использованных в работе материалов и экспериментальных методов изготовления ОСЭ и их характеристики. В экспериментах использовались материалы, синтезированные группой д.х.н. С.А. Пономаренко в Институте синтетических полимерных материалов РАН, а также коммерчески доступные материалы. Процесс изготовления лабораторных образцов ОСЭ включал в себя следующие этапы: приготовление растворов компонентов фотоактивного слоя, очистка подложек, нанесение органических слоёв, нанесение металлических электродов. Органические тонкие пленки наносились методом центрифугирования (спинкоатинг) или ножевым методом. Металлические электроды наносились методом высоковакуумного термического напыления с использованием теневых масок. Таким образом, на одном образце формировались восемь ОСЭ с площадью 3 мм^2 . На Рисунке 2.1 представлена фотография типичных лабораторных образцов ОСЭ.



Рисунок 2.1. Лабораторные образцы ОСЭ.

Фотоэлектрические измерения проводились в герметичном перчаточном боксе с инертной атмосферой. Схема измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) и спектров внешней квантовой эффективности (ВКЭ) представлена на Рисунке 2.2.

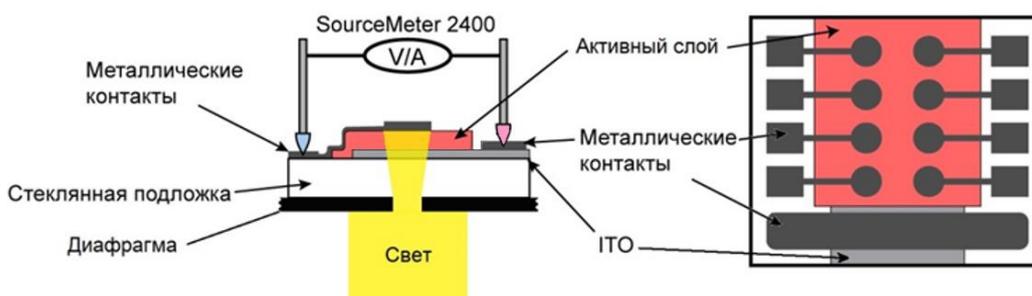


Рисунок 2.2. Схема измерения ВАХ и ВКЭ ОСЭ.

Подвижность носителей заряда (μ) измерялась методом тока, ограниченного пространственным зарядом. Толщины слоев ОСЭ определялись с помощью атомно-силовой микроскопии. Морфология поверхности фотоактивных слоев исследовалась с помощью оптического микроскопа и атомно-силовой микроскопии.

Особое внимание в данной главе уделено новой лабораторной методике точного измерения эффективности СЭ — спектральной методике. КПД СЭ рассчитывается по его ВАХ, которая должна измеряться в стандартных условиях, а именно при освещении стандартным спектром (обычно AM1.5G) с интенсивностью 100 мВт/см^2 . Однако в реальном эксперименте стандартные условия имитируются с помощью солнечного симулятора только с некоторой точностью, любое отклонение от стандарта может привести к неточности измерений. В диссертации обсуждаются наиболее часто используемые для измерения КПД лабораторные методы и их ограничения. Новая спектральная методика основана на контроле спектра солнечного симулятора и позволяет надежно оценивать значения КПД и их погрешности. Для применения спектральной методики нужен калиброванный по спектральной плотности мощности спектрометр для измерения спектра используемого солнечного симулятора в абсолютных единицах. Необходимо измерить спектр излучения солнечного симулятора в абсолютных единицах и спектральную чувствительность тестируемого СЭ, при этом важна только форма спектра чувствительности. На Рисунке 2.3 представлена схема реализации спектральной методики.

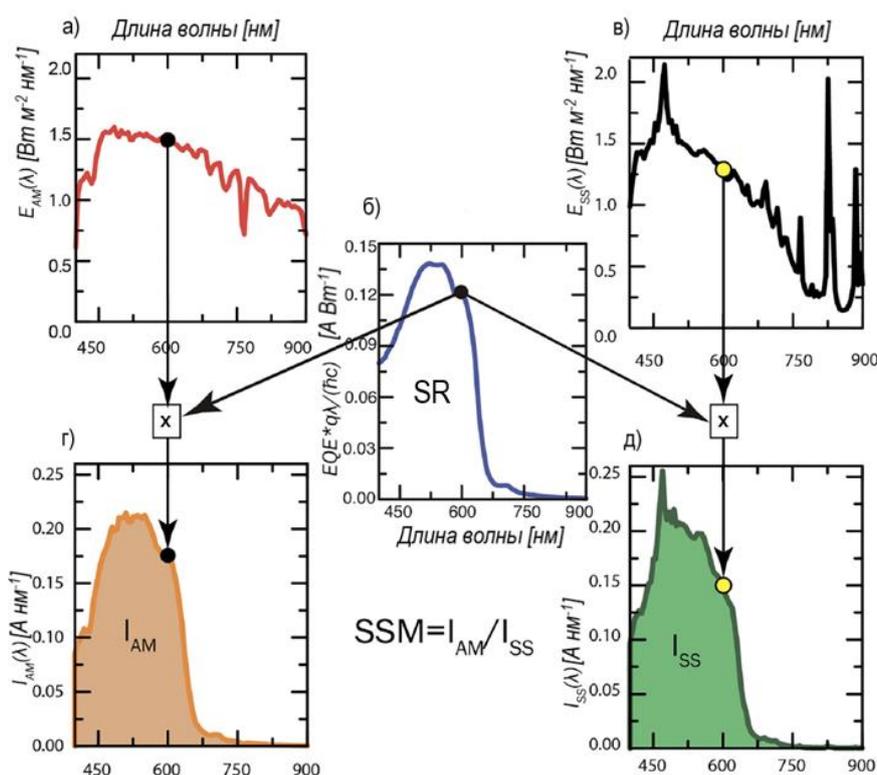


Рисунок 2.3. Спектры, необходимые для применения спектральной методики и расчета фактора спектрального несоответствия SSM : а) солнечный спектр AM1.5G, б) спектр чувствительности тестируемого СЭ, в) спектр солнечного симулятора, г) спектр фототока тестируемого СЭ при освещении солнечным спектром AM1.5G, д) спектр фототока тестируемого СЭ при освещении солнечным симулятором.

Во-первых, измеряется спектр фототока тестируемого СЭ $I(\lambda)$ как функция длины волны λ при освещении монохроматизированным светом с интенсивностью $E(\lambda)$. На втором этапе спектр солнечного симулятора измеряется с помощью калиброванного по спектральной плотности мощности спектрометра, и рассчитывается спектр фототока $I_{SS}(\lambda)$ (Рисунок 2.3д), генерируемого тестируемым СЭ при освещении спектром солнечного симулятора $E_{SS}(\lambda)$ (Рисунок 2.3в):

$$I_{SS}(\lambda) = SR(\lambda)E_{SS}(\lambda). \quad (2.1)$$

Интегральный фототок I_{SS} – это общий фототок, генерируемый тестируемым СЭ при освещении солнечным симулятором:

$$I_{SS} = \int I_{SS}(\lambda)d\lambda = \int SR(\lambda)E_{SS}(\lambda)d\lambda. \quad (2.2)$$

Далее вычисляется фототок тестируемого СЭ I_{AM} (Рисунок 2.3г), генерируемый солнечным освещением (Рисунок 2.3а):

$$I_{AM} = \int SR(\lambda)E_{AM}(\lambda)d\lambda. \quad (2.3)$$

где $E_{AM}(\lambda)$ - стандартный солнечный спектр AM1.5G, и фактор спектрального несоответствия SSM , который рассчитывается как $SSM = I_{AM} / I_{SS}$.

Если SSM получился больше единицы, это означает, что тестируемый СЭ недостаточно освещен, и при измерении его ВАХ с такими условиями освещения (спектром солнечного симулятора $E_{SS}(\lambda)$) будет получено заниженное значение плотности тока короткого замыкания ($J_{кз}$), в противном случае – чрезмерно освещен, и будет получено завышенное значение $J_{кз}$. При $SSM=1$ условия освещения соответствуют стандартным для данного тестируемого СЭ. Поэтому условия освещения следует подстроить так, чтобы SSM был как можно ближе к единице, чтобы свести к минимуму изменения зависящих от интенсивности напряжения холостого хода (V_{xx}) и фактора заполнения (Φ_3), которые влияют на КПД. На заключительном этапе измеряется ВАХ тестируемого СЭ и вычисляется КПД, в котором учитывается небольшое отклонение SSM от единицы. В тексте диссертации представлены результаты апробации спектральной методики на органических и перовскитных СЭ, имеющих различную спектральную чувствительность.

Отсутствие оценки точности измерений является одним из наиболее существенных недостатков распространенных методов измерения КПД. В отличие от них, спектральная методика позволяет оценить эту точность. В спектральной методике КПД вычисляется по формуле:

$$\text{КПД} = \frac{J_{кз} V_{xx} \Phi_3}{E} \cdot SSM. \quad (2.4)$$

Таким образом, погрешность измерения КПД возникает из-за ошибок в ВАХ и измерении SSM . Вклад каждого источника подробно обсуждается в тексте диссертации. В итоге, при конкретной реализации спектральной методики погрешность расчета КПД составила 4%.

В третьей главе представлены результаты по выявлению оптимальной архитектуры (нормальной или инвертированной) ОСЭ на основе звездообразных молекул. Была исследована эффективность трех различных звездообразных молекул (M1-3) в качестве донорных материалов для ОСЭ. Данные молекулы основаны на трифениламиноновом ядре и различаются сольбилизирующими группами и длиной олиготиофенового π -спейсера. На Рисунке 3.1а представлены структурные формулы M1-3.

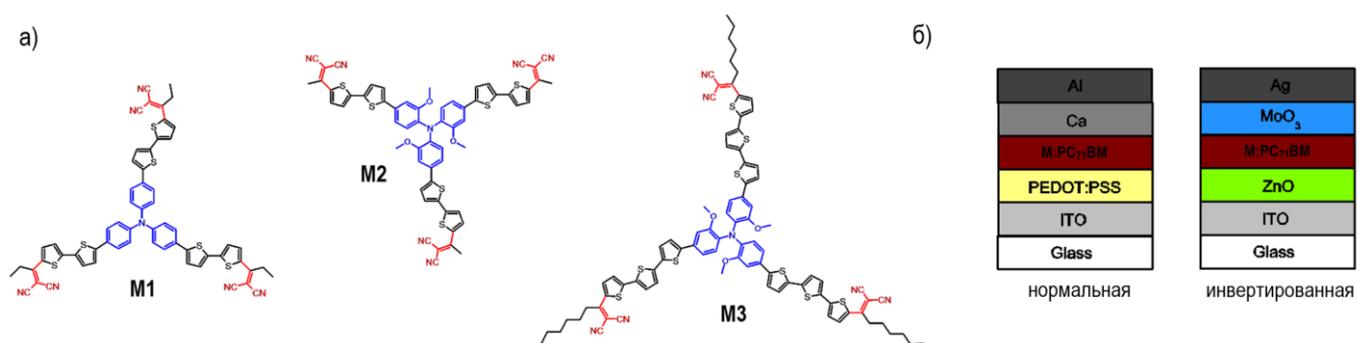


Рисунок 3.1. (а) Структурные формулы исследуемых звездообразных молекул М1-3, (б) нормальная и инвертированная архитектуры ОСЭ.

На основе данных донорных компонентов в смеси с фуллереновым акцептором PC₇₁BM были изготовлены ОСЭ с нормальной и инвертированной архитектурой. На Рисунке 3.1б схематично показаны архитектуры нормальных и инвертированных ОСЭ, а в Таблице 3.1 резюмированы их основные характеристики.

Таблица 3.1. Максимальные фотоэлектрические параметры ОСЭ на основе М1-3:PC₇₁BM с нормальной и инвертированной архитектурами.

М	Архитектура	$J_{кз}$, мА/см ²	$V_{хх}$, В	ФЗ, %	КПД, %
1	нормальная	8.59	0.942	49.5	4.01
	инвертированная	9.55	0.875	44.5	3.71
2	нормальная	8.56	0.871	45.1	3.36
	инвертированная	7.99	0.757	38.8	2.35
3	нормальная	7.17	0.819	44.5	2.61
	инвертированная	6.65	0.812	40.3	2.17

Для М1 $J_{кз}$ примерно на 10% выше в инвертированной архитектуре, по сравнению с нормальной, $J_{кз}$ практически одинаковы в обеих архитектурах для М2, а для М3 $J_{кз}$ выше в нормальной архитектуре. В то же время $V_{хх}$ и ФЗ выше в нормальной архитектуре. В результате эффективность ОСЭ с нормальной архитектурой на 10–60% выше. Возможные причины таких различий в фотоэлектрических характеристиках обсуждаются в тексте диссертации.

Наблюдаемая разница в КПД устройств может быть частично связана с более низкими токами утечки устройств с нормальной архитектурой. С другой стороны, во время формирования активного слоя может происходить вертикальное разделение донорной и акцепторной фаз. В результате соотношение донор:акцептор может изменяться вдоль нормали к активному слою. Сильное нежелательное вертикальное разделение фаз, когда донор преобладает вблизи катода и/или акцептор преобладает вблизи анода, может уменьшить количество собранных фотогенерированных зарядов, $J_{кз}$ и КПД. Для того, чтобы оценить, вызваны ли различия в $J_{кз}$ ОСЭ с

нормальной и инвертированной архитектурами вертикальным разделением фаз, были исследованы поверхности пленок из смесей М1-3:РС₇₁ВМ и чистых М1-3 и РС₇₁ВМ с помощью атомно-силовой микроскопии и измерения контактного угла смачивания. По этим измерениям оценена степень вертикального разделения фаз в объемных гетеропереходах. Она имеет хорошую корреляцию с соответствующими различиями в фототоках устройств с нормальной и инвертированной архитектурами.

Четвертая глава посвящена однокомпонентным ОСЭ на основе звездообразных Д-А сопряженных молекул и выявлению в них механизмов фотогенерации и рекомбинации зарядов.

Однокомпонентные ОСЭ привлекают своей простой структурой и легкостью изготовления, в этом смысле они практически лишены ряда недостатков гетеропереходных ОСЭ. Однако эффективность однокомпонентных ОСЭ все еще низкая, прежде всего из-за недостаточного понимания механизмов потерь на пути преобразования энергии из света в электричество. Для изучения механизмов фотогенерации и рекомбинации зарядов были изготовлены однокомпонентные ОСЭ на основе звездообразных сопряженных Д-А молекул с трифениламиновым (N-Ph₃) донорным фрагментом и алкил- или фенилдициановинильным (DCV-R) акцепторным фрагментом с общей формулой N(Ph-nT-DCV-R)₃, где nT означает n-олиготиофен.

В Таблице 4.1 резюмированы фотоэлектрические характеристики однокомпонентных ОСЭ. Однокомпонентные ОСЭ на основе N(Ph-nT-DCV-R)₃ показали очень высокие V_{xx} (1.1–1.2 В), которые являются одними из самых высоких для однокомпонентных ОСЭ, что является следствием невысоких потерь $E_g^{opt}/q - V_{xx}$, где E_g^{opt} – это ширина оптической щели материала, а q – элементарный электрический заряд. Для однокомпонентных ОСЭ на основе N(Ph-2T-DCV-Et)₃, демонстрирующих самые высокие КПД и ВКЭ, были подробно изучены генерация, рекомбинация и транспорт зарядов.

Таблица 4.1. Фотоэлектрические параметры однокомпонентных ОСЭ на основе N(Ph-nT-DCV-R)₃ при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G), максимальная ВКЭ и потери в напряжении.

Материал активного слоя	$J_{кз}$, мА/см ²	V _{xx} , В	ФЗ, %	КПД, %	ВКЭ, %	E_g^{opt} , эВ	$E_g^{opt}/q - V_{xx}$, В
N(Ph-2T-DCV-Et) ₃	3.54	1.19	26.8	1.13	23.5	1.83	0.64
N(Ph-2T-DCV-Ph) ₃	3.36	1.08	27.5	1.00	21.9	1.86	0.78
N(Ph-3T-DCV-Ph) ₃	3.71	1.08	28.3	1.13	21.1	1.80	0.72
N(Ph-3T-DCV-Hex) ₃	3.21	1.14	26.0	0.95	19.5	1.83	0.69

На Рисунке 4.1а показаны ВАХ однокомпонентных ОСЭ на основе N(Ph-2T-DCV-Et)₃, измеренные при освещении солнечным симулятором и в темноте. На Рисунке 4.1б показан фототок (J_{ϕ}), полученный из этих ВАХ и представленный как функция внутреннего электрического поля (F). J_{ϕ} был рассчитан как разница между плотностью тока при освещении и в темноте. Внутреннее поле было рассчитано как $F=(V_{\text{BI}}-V)/d$, где d – толщина активного слоя, V_{BI} -встроенное напряжение, равное напряжению, при котором $J_{\phi} = 0$.

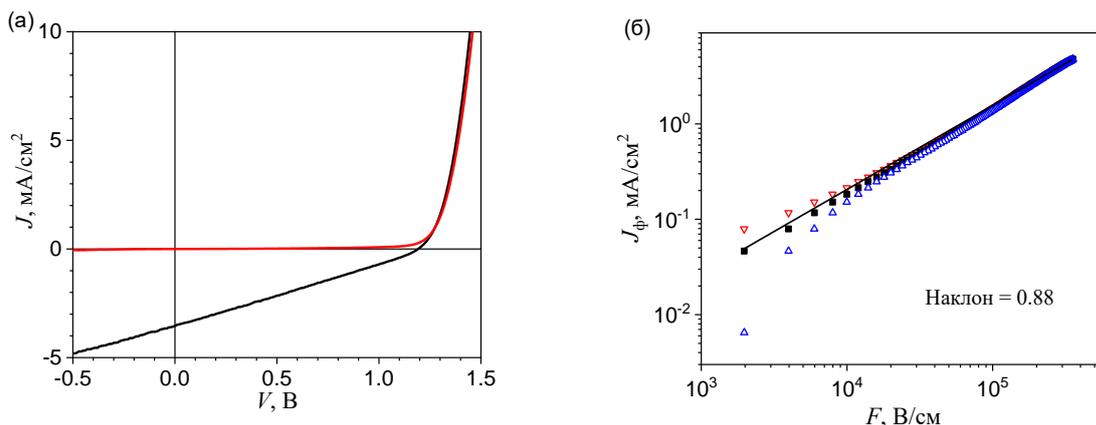


Рисунок 4.1. (а) ВАХ однокомпонентного ОСЭ на основе N(Ph-2T-DCV-Et)₃ при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G) (черная кривая) и в темноте (красная кривая), и (б) J_{ϕ} , перестроенный как функция F (квадраты для $V_{\text{BI}}=1.27$ В, красные треугольники для $V_{\text{BI}}-\delta V$, синие треугольники для $V_{\text{BI}}+\delta V$, $\delta V=10$ мВ) и линейная аппроксимация (сплошная линия) для больших полей ($F \gg 2.7 \cdot 10^4$ В/см) с соответствующим наклоном.

Плотность тока при освещении не насыщается при отрицательных напряжениях (Рисунок 4.1а), что указывает на сильную зависимость эффективности фотогенерации зарядов от электрического поля. Это объясняет низкий ФЭ (~25%). Фототок практически линейно увеличивается с ростом внутреннего электрического поля (Рисунок 4.1б) в полном соответствии с моделью Онзагера в пределе низких электрических полей. Из модели Онзагера можно получить (вывод формулы представлен в диссертации):

$$J_{\phi}(F) = J_{\text{max}} e^{-\frac{r_c}{r_0}} \left(1 + \frac{F}{F_0} \right), \quad (4.1)$$

где J_{max} – это теоретически максимальный ток, рассчитанный из поглощения пленки, а $F_0 = 8\pi\epsilon_0\epsilon(kT)^2 / q^3$ (ϵ_0 – электрическая постоянная, $\epsilon = 3$ – диэлектрическая проницаемость, k – постоянная Больцмана, $T = 295$ К – температура). Следуя этой модели, исходя из аппроксимации экспериментальных данных на Рисунке 4.1б, было рассчитано отношение $r_c/r_0 = 3.27$, где r_c – кулоновский радиус, а r_0 – начальное внутриварное разделение. Предполагая, что $r_c = q^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon kT = 18.8$ нм, приходим к r_0

= 5.7 нм. Таким образом, более чем в три раза меньший r_0 по сравнению с r_c объясняет сильную полевую зависимость фотогенерации заряда. Свидетельства генерации зарядов именно в объеме фотоактивного слоя обсуждаются в тексте диссертации.

Чтобы получить информацию о механизмах рекомбинации в однокомпонентных ОСЭ, были измерены ВАХ при различной интенсивности монохроматического освещения. Практически линейные интенсивностные зависимости плотностей тока указывают на то, что бимолекулярная рекомбинация относительно слаба при коротком замыкании и в точке максимальной мощности. Последнее согласуется со сбалансированными подвижностями дырок и электронов, измеренными в пленке N(Ph-2T-DCV-Et)₃. Наклон в зависимости V_{xx} от натурального логарифма интенсивности света должен составлять kT/q в случае бимолекулярной рекомбинации. Небольшое отклонение наклона от kT/q при высоких интенсивностях означает, что рекомбинация при разомкнутой цепи почти бимолекулярная. Необычно сильная зависимость V_{xx} при низких интенсивностях (<20 мВт/см²), скорее всего, является результатом малого шунтирующего сопротивления, $R_{ш}$, которое было рассчитано по темновой ВАХ (Рисунок 4.1а) и составило 44.46 ± 0.26 кОм·см². Колоколообразная зависимость ФЭ от интенсивности обсуждается в тексте диссертации, также проведено сравнение экспериментальной зависимости с результатами теоретических расчетов по модели Онзагера. Зависимость КПД от интенсивности освещения отражает интенсивностные зависимости V_{xx} и ФЭ.

Полученные результаты показывают, что узким местом исследуемых однокомпонентных ОСЭ является генерация свободных зарядов из экситонного состояния, пути преодоления которого обсуждаются в тексте диссертации.

Пятая глава посвящена определению влияния молекулярной структуры звездообразных Д-А молекул на фотоэлектрические характеристики однокомпонентных и гетеропереходных ОСЭ. Сначала были исследованы шесть звездообразных Д-А молекул с концевыми гексилдициановинильными акцепторными блоками, связанными через битиофеновый сопряженный π -спейсер с различными донорными ядрами, такими как трифениламин (ТФА) и сшитый трифениламин (с-ТФА), трис(2-метоксифенил)амин (м-ТФА), карбазол (s-КБЗ и t-КБЗ) и бензотрииндол (БТИ) (Рисунок 5.1).

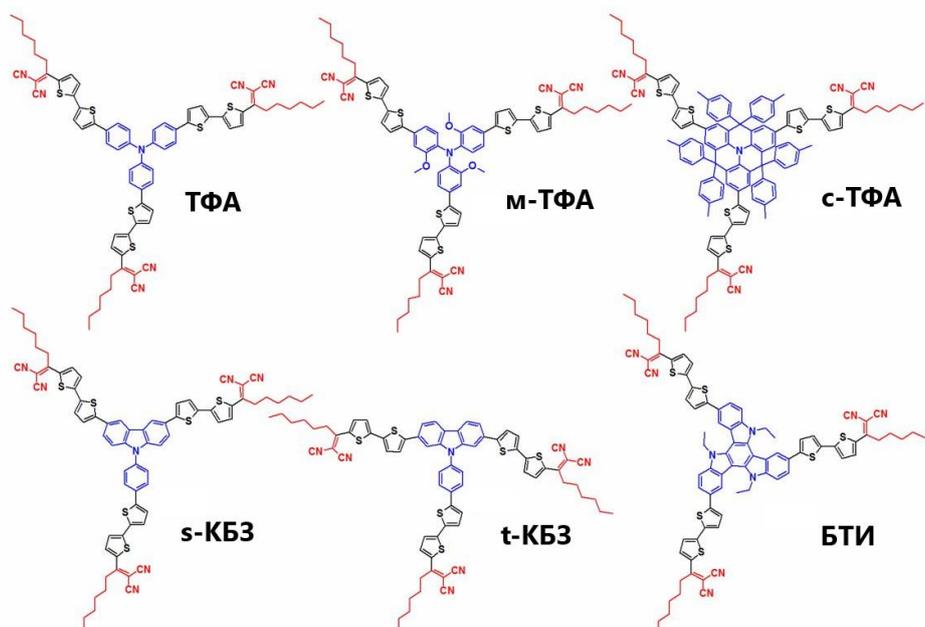


Рисунок 5.1. Вариация донорного ядра в звездообразных Д-А сопряженных молекулах.

Все исследованные соединения с разным типом центра показали амбиполярный транспорт заряда с практически одинаковым соотношением $\mu_h/\mu_e \sim 10$, за исключением БТИ, для которого это соотношение в три раза больше. ТФА, м-ТФА и БТИ показали самые высокие значения подвижности дырок и электронов, поэтому можно ожидать наилучшей эффективности однокомпонентных ОСЭ на их основе. Для ОСЭ на основе с-ТФА, t-КБЗ и БТИ, которые способны кристаллизоваться в соответствии с данными дифференциальной сканирующей калориметрии (см. текст диссертации), был применен термический отжиг для упорядочения активного слоя. В случае с-ТФА и t-КБЗ термический отжиг не привел к увеличению КПД из-за снижения V_{xx} . Однако ОСЭ на основе БТИ показали на 24% более высокую эффективность за счет увеличения $J_{кз}$ и ФЗ. Основные фотовольтаические свойства однокомпонентных ОСЭ представлены в Таблице 5.1.

Таблица 5.1. Лучшие фотоэлектрические характеристики однокомпонентных ОСЭ при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G), максимальные значения ВКЭ.

Материал активного слоя	$J_{кз}$, мА/см ²	V_{xx} , В	ФЗ, %	КПД, %	ВКЭ, %
ТФА	1.70	1.13	24.3	0.47	11.8
м-ТФА	1.61	1.17	23.2	0.44	10.7
с-ТФА	0.52	0.74	25.7	0.10	3.0
s-КБЗ	1.31	1.05	24.6	0.34	9.4
t-КБЗ	0.45	1.15	21.0	0.11	3.5
БТИ ^a	3.98	0.76	31.1	0.94	25.6

Примечание: ^a Данные для отожженного (180°C) активного слоя.

Как и ожидалось, исходя из транспортных свойств, ТФА, м-ТФА и БТИ продемонстрировали более высокие значения КПД в однокомпонентных ОСЭ, при этом наиболее эффективным был БТИ. Исключительное положение БТИ с точки зрения транспортных и фотовольтаических свойств согласуется с данными атомно-силовой микроскопии, свидетельствующими о высокой степени кристалличности пленки на основе БТИ. Различия в остальных параметрах обсуждаются в тексте диссертации.

В Таблице 5.2 представлены основные фотовольтаические свойства гетеропереходных ОСЭ на основе смесей с РС₇₁ВМ. Используя термический отжиг для смесей на основе с-ТФА, t-КБЗ и БТИ, которые способны кристаллизоваться в соответствии с данными дифференциальной сканирующей калориметрии, удалось немного увеличить КПД в пределах 10%. При этом отжиг в парах растворителя (о-дихлорбензол) не привел к увеличению КПД.

Таблица 5.2. Лучшие фотоэлектрические характеристики гетеропереходных ОСЭ на основе смесей с РС₇₁ВМ при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G), максимальные ВКЭ.

Материал активного слоя	$J_{кз}$, мА/см ²	$V_{хх}$, В	ФЗ, %	КПД, %	ВКЭ, %
ТФА:РС ₇₁ ВМ	8.03	0.99	45.1	3.59	54.7
м-ТФА:РС ₇₁ ВМ	7.16	0.89	39.2	2.50	38.8
с-ТФА:РС ₇₁ ВМ ^а	8.70	1.02	39.7	3.52	48.5
s-КБЗ:РС ₇₁ ВМ	5.07	1.05	31.0	1.65	31.6
t-КБЗ:РС ₇₁ ВМ ^а	2.09	0.93	27.8	0.54	13.8
БТИ:РС ₇₁ ВМ ^а	7.67	0.94	52.9	3.81	53.6

Примечание: ^а Данные для отожженных (70°C для с-ТФА:РС₇₁ВМ, 100°C для t-КБЗ:РС₇₁ВМ, 80°C для БТИ:РС₇₁ВМ) активных слоев.

Как и в случае однокомпонентных ОСЭ, гетеропереходные ОСЭ на основе БТИ показали наибольшую эффективность, что может быть связано с частичной кристалличностью активного слоя в соответствии с данными атомно-силовой микроскопии. Гетеропереходные ОСЭ на основе ТФА также имели достаточно высокий КПД. ОСЭ на основе с-ТФА имели практически такую же высокую эффективность, в отличие от однокомпонентных ОСЭ на основе с-ТФА с самым низким КПД. Гетеропереходные ОСЭ на основе КБЗ имели относительно низкие значения КПД, как и в случае однокомпонентных ОСЭ. Пленки на основе ТФА, м-ТФА и БТИ имели наибольшую дырочную подвижность, что объясняет самый высокий КПД для ТФА и БТИ. Пленки на основе КБЗ имели относительно низкие дырочные подвижности, поэтому

соответствующие гетеропереходные ОСЭ имели самые низкие эффективности. Различия в остальных параметрах обсуждаются в тексте диссертации.

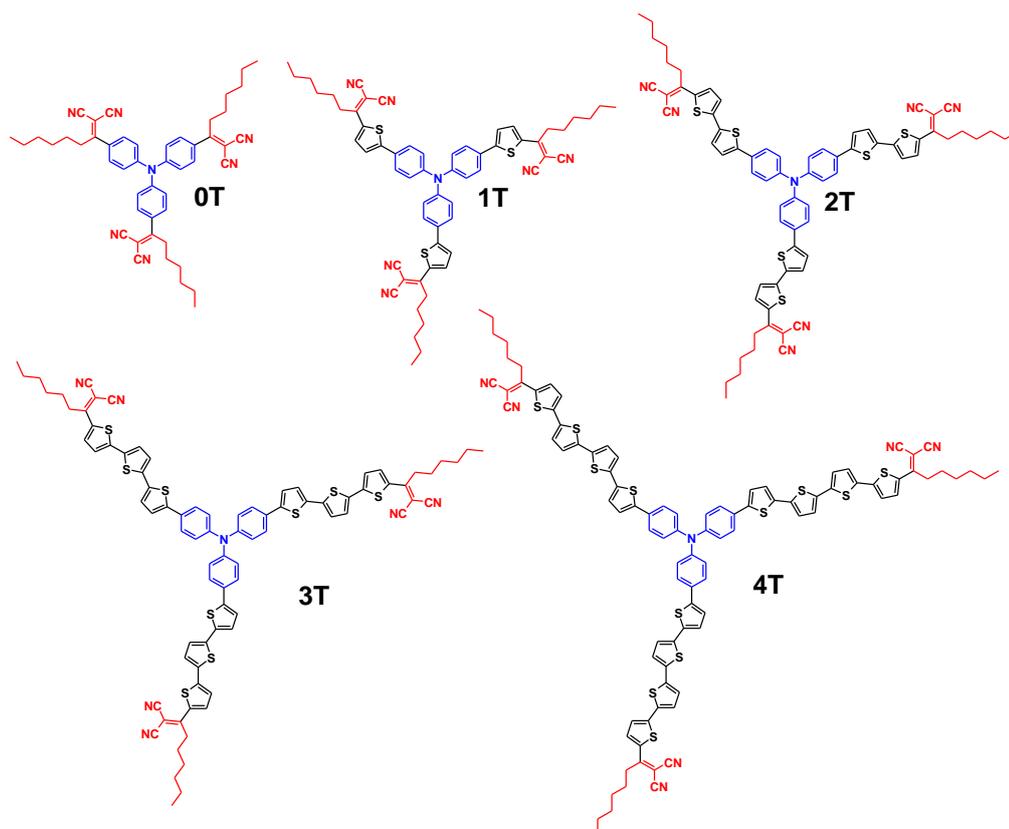


Рисунок 5.2. Вариация длины олиготиофенового π -спейсера в звездообразных Д-А сопряженных молекулах.

Далее было рассмотрено влияние длины олиготиофенового π -спейсера в серии молекул с ТФА центром и гексил-дициановинильными акцепторными группами (Рисунок 5.2) на транспорт зарядов и фотоэлектрические характеристики ОСЭ. Наиболее сбалансированный транспорт дырок и электронов был обнаружен в пленках 1Т, 3Т и 4Т. Пленки 2Т показали наиболее высокую подвижность дырок, а пленки 4Т показали наиболее высокую подвижность электронов. Отсутствие электронного транспорта в пленках 0Т указывает на то, что этот материал не подходит для эффективных однокомпонентных ОСЭ. Основные фотовольтаические свойства однокомпонентных ОСЭ представлены в Таблице 5.3. Для оптимизации морфологии активного слоя ОСЭ на основе 1Т, 3Т и 4Т были применены методы термического отжига и отжига в парах растворителя, так как данные молекулы способны формировать упорядоченные структуры в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа (см. текст диссертации). Однако оба метода не привели к увеличению КПД. Это, возможно, связано с небольшой

оптимальной толщиной пленок (~ 50 нм), что затрудняет их упорядочение, наблюдаемое в более толстых пленках.

Таблица 5.3. Лучшие фотоэлектрические характеристики однокомпонентных ОСЭ на основе 0Т-4Т при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G), максимальные значения ВКЭ.

Материал	$J_{\text{кз}}$, мА/см ²	$V_{\text{хх}}$, В	ФЗ, %	КПД, %	ВКЭ, %
1Т	0.25	1.08	22.1	0.06	1.9
2Т	1.70	1.13	24.3	0.47	11.8
3Т	3.21	1.14	26.0	0.95	19.5
4Т	3.64	1.03	29.0	1.09	22.6

Как и ожидалось, однокомпонентные ОСЭ на основе 0Т оказались нерабочими, что связано с отсутствием наблюдаемого электронного транспорта. Другие однокомпонентные ОСЭ различаются в основном по $J_{\text{кз}}$ и $V_{\text{хх}}$, в то время как значения ФЗ практически одинаковы ($\sim 25\%$). Значения $J_{\text{кз}}$ монотонно возрастают с увеличением длины олиготиофенового π -спейсера от 1 до 4 фрагментов. Таким образом, выявлена тенденция повышения эффективности однокомпонентных ОСЭ на основе рассматриваемого ряда молекул с увеличением длины π -спейсера, что согласуется с выводами пятой главы. В самом деле, согласно полевому механизму генерации зарядов, чем более пространственно разделены донорные и акцепторные фрагменты, тем легче внутримолекулярные экситоны разделяются под действием приложенного электрического поля.

Рассмотрим эффективность генерации зарядов в пленках 1Т-4Т более подробно. Из модели Онзагера можно получить (вывод формулы представлен в диссертации):

$$J_{\text{ф}}(F) = J_{\text{max}} \cdot e^{-r_c/r_0} \cdot e^{-\beta r_0} \cdot \sum_m \sum_{n=0}^N \frac{(r_c/r_0)^m}{m!} \cdot \frac{(\beta r_0)^{m+n}}{(m+n)!}, \quad (5.1)$$

где $\beta = qF/2kT$, а $N=20$ – достаточное количество членов суммы для удовлетворительной точности для используемого диапазона полей ($10^3 - 10^6$ В/см). Аппроксимируя экспериментальные данные (Рисунок 5.3) по формуле 5.1, находим начальное внутривариантное разделение зарядов r_0 . Таким образом получено, что увеличение количества тиофенов между донорным и акцепторным блоками в серии 1Т \rightarrow 2Т \rightarrow 3Т \rightarrow 4Т приводит к увеличению r_0 : 2.9 нм \rightarrow 4.4 нм \rightarrow 5.5 нм \rightarrow 5.8 нм. Следовательно, r_0 хорошо коррелирует с длиной тиофенового π -спейсера. Это вполне разумно, поскольку более длинный π -спейсер приводит к уменьшению энергии связи экситонов, способствуя разделению зарядов. При этом следует иметь в виду, что диссоциируют как внутримолекулярные, так и межмолекулярные экситоны.

Эффективность диссоциации зарядовой пары зависит от отношения r_0 к кулоновскому радиусу $r_c = q^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon kT = 18.8$ нм. Поскольку r_0 в 3-6 раз меньше r_c , требуется дополнительная энергия, чтобы разделить экситон на пару свободных зарядов. Дополнительная энергия может быть получена из приложенного электрического поля. Это объясняет сильную полевую зависимость фотогенерации зарядов.

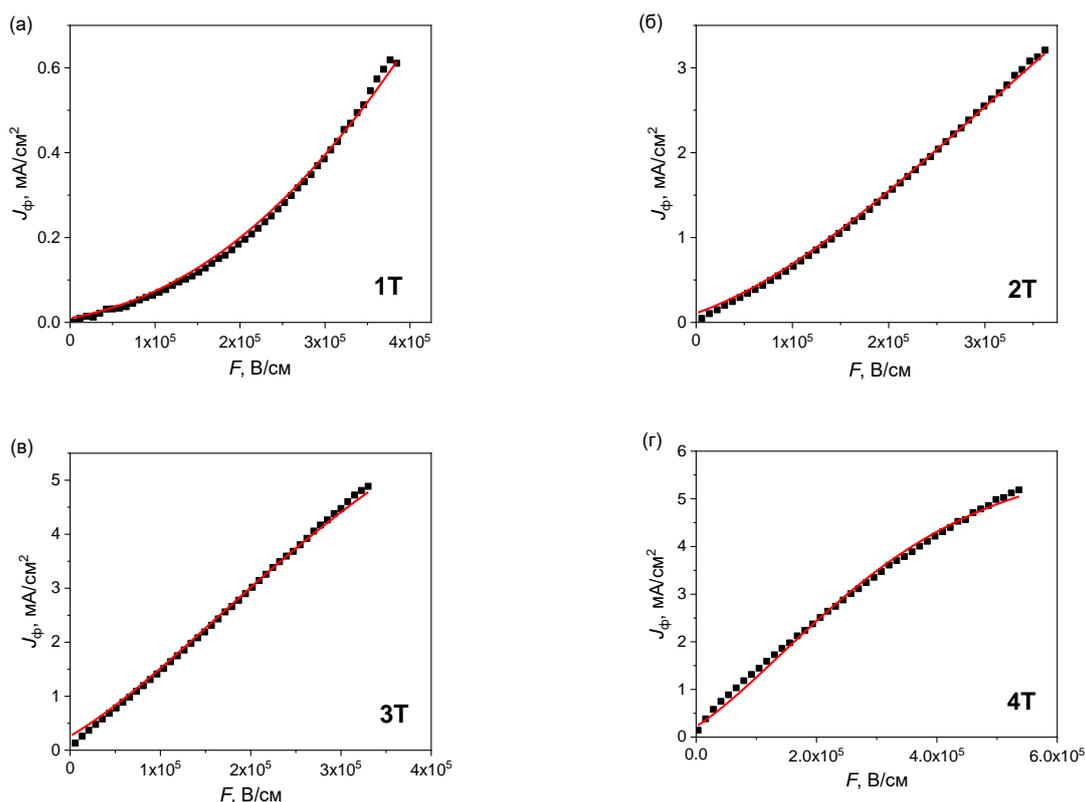


Рисунок 5.3. Зависимости фототока от электрического поля (черные квадраты) и аппроксимации по модели Онзагера (сплошные линии) (Формула 5.1) для 1Т (а), 2Т (б), 3Т (в) и 4Т (г). Следует обратить внимание на ненулевой выход зарядов при нулевом электрическом поле, что находится в полном соответствии с моделью Онзагера.

Аппроксимация экспериментальных данных также была выполнена в соответствии с моделью Онзагера-Брауна, которая обычно хорошо описывает Д-А системы. Однако результаты оказались неудовлетворительными, причины этого обсуждаются в тексте диссертации.

В Таблице 5.4 представлены основные фотовольтаические свойства гетеропереходных ОСЭ на основе 0Т-3Т в смесях с РС₇₁ВМ. Из-за плохой растворимости 4Т не удалось изготовить рабочие устройства на основе 4Т:РС₇₁ВМ. Сравнивались гетеропереходные ОСЭ с оптимальными массовыми соотношениями

донор:акцептор в активном слое, поскольку 0Т–3Т имеют значительно различающиеся молекулярные массы.

Таблица 5.4. Лучшие фотоэлектрические характеристики гетеропереходных ОСЭ на основе 0Т–3Т в смесях с PC₇₁BM (в скобках указано массовое соотношение донор:акцептор) при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G), максимальные значения ВКЭ.

Материал	$J_{кз}$, мА/см ²	$V_{хх}$, В	ФЗ, %	КПД, %	ВКЭ, %
0Т:PC ₇₁ BM (1:10)	0.37	0.89	31.1	0.10	3.5
1Т:PC ₇₁ BM (1:4)	4.14	1.04	31.8	1.37	31.3
2Т:PC ₇₁ BM (1:2)	8.03	0.99	45.1	3.59	54.7
3Т:PC ₇₁ BM (1:3)	7.30	0.90	50.5	3.31	48.0

КПД гетеропереходных ОСЭ последовали немного другой тенденции в отличие от однокомпонентных ОСЭ: π-спейсер из двух тиофеновых фрагментов оказался оптимальным для наибольшей эффективности ОСЭ на основе смесей с PC₇₁BM. Различия в остальных параметрах обсуждаются в тексте диссертации.

Шестая глава посвящена Д-А олиготиофенам (5Т-DCV, 7Т-DCV, 5Т-CNA, 7Т-CNA), содержащим либо пять (5Т), либо семь (7Т) сопряженных тиофеновых звеньев и имеющим на концах метилдициановинильные (DCV) или этилцианоацетатные (CNA) акцепторные группы (Рисунок 6.1). Их фотовольтаические свойства в смесях с популярными нефуллереновыми акцепторами IDIC и Y6 (Рисунок 6.1) были последовательно исследованы и сравнены.

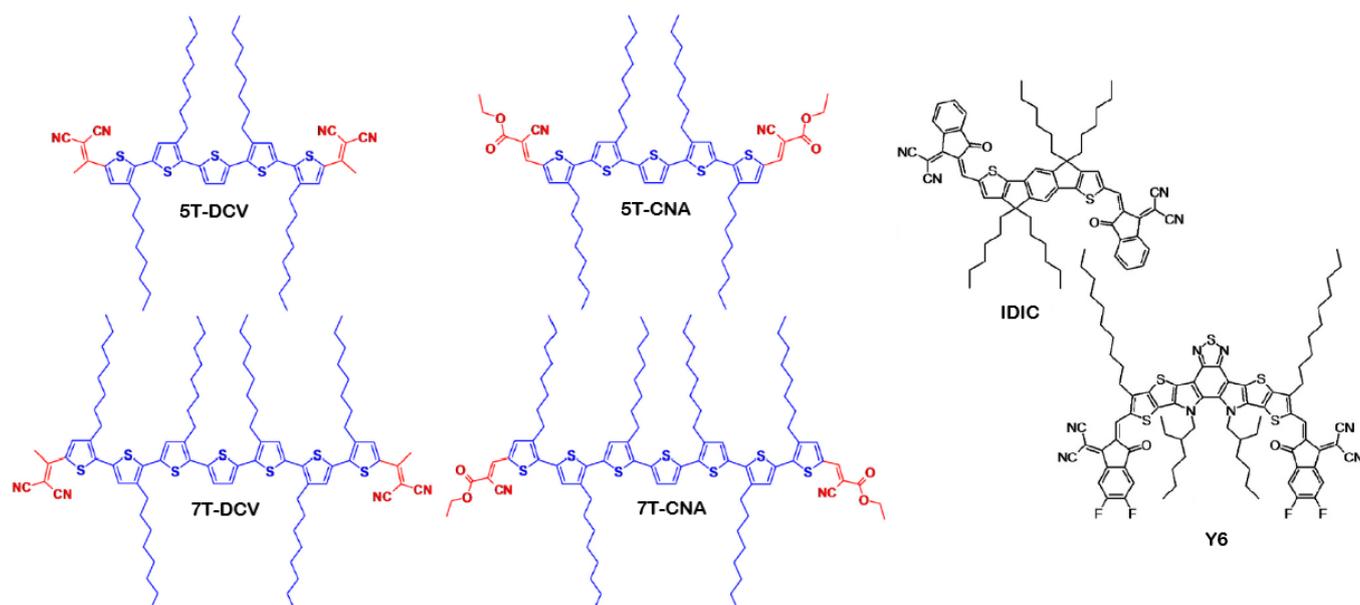


Рисунок 6.1. Химические структуры Д-А олиготиофенов 5Т-DCV, 7Т-DCV, 5Т-CNA, 7Т-CAN и нефуллереновых акцепторов IDIC и Y6.

Оптимальное массовое соотношение донора и акцептора в ОСЭ на основе молекул с 5Т и IDIC – 1:1, на основе молекул с 7Т и IDIC – 2:1. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (см. текст диссертации) косвенно указывают на то, что все исследуемые молекулы являются кристаллическими материалами, что оправдывает применение методов термического отжига и отжига в парах растворителя для улучшения наноморфологии в смесях и результирующих фотоэлектрических характеристик. Термический отжиг дал положительные результаты для всех устройств. Было установлено, что оптимальные температуры для отжига составляют около 105°C для смесей 5Т-DCV:IDIC и 7Т-DCV:IDIC и 120°C для смесей 5Т-CNA:IDIC и 7Т-CNA:IDIC, что согласуется с данными дифференциальной сканирующей калориметрии. 5Т-CNA:IDIC – единственная смесь, на которую положительно повлиял как термический отжиг, так и отжиг в парах растворителя. После термического отжига пленка помещалась в пары хлороформа на 60 секунд. После такой обработки КПД практически удвоился. На Рисунке 6.2 сравниваются ВАХ и спектры ВКЭ гетеропереходных ОСЭ на основе смесей олиготиофенов с IDIC. Фотоэлектрические параметры обобщены в Таблице 6.1.

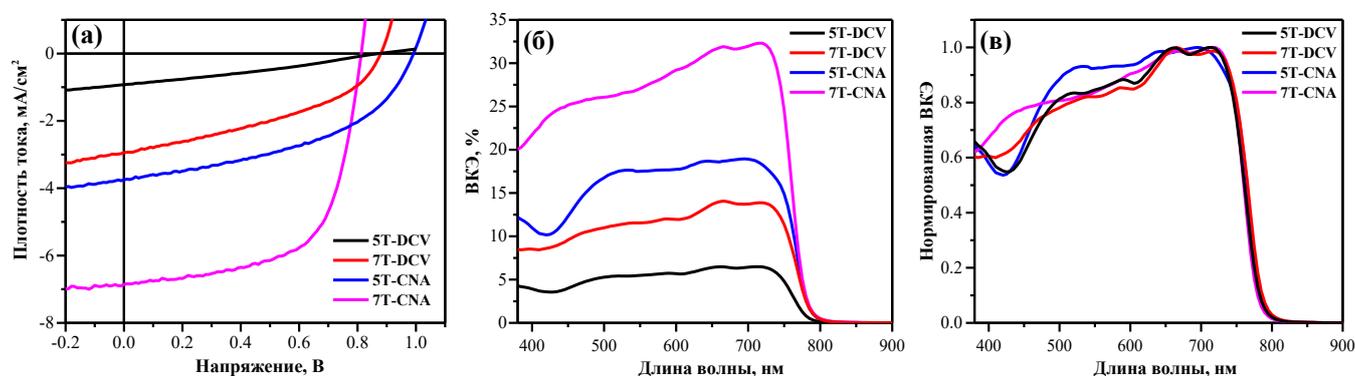


Рисунок 6.2. (а) ВАХ гетеропереходных ОСЭ на основе смесей олиготиофенов с IDIC при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G), (б) соответствующие спектры ВКЭ ОСЭ, (в) нормированные спектры ВКЭ ОСЭ.

Таблица 6.1. Лучшие фотоэлектрические характеристики гетеропереходных ОСЭ на основе смесей олиготиофенов с IDIC при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G), максимальные значения ВКЭ и относительные потери в напряжении (RVL).

Материал активного слоя	$J_{кз}$, мА/см ²	$V_{хх}$, В	ФЗ, %	КПД, %	ВКЭ, %	RVL ^a , %
5Т-DCV:IDIC	0.93	0.87	29.8	0.24	6.5	43
7Т-DCV:IDIC	2.95	0.88	40.3	1.04	14.1	36
5Т-CNA:IDIC	3.75	0.99	46.3	1.72	18.9	34
7Т-CNA:IDIC	6.86	0.81	63.3	3.52	32.3	40

Примечание: ^a RVL = [(НСМО_А – ВЗМО_Д) / q – V_{хх}] / [(НСМО_А – ВЗМО_Д) / q].

Наибольшую эффективность в смеси с IDIC продемонстрировали молекулы с акцепторными группами CNA. Если сравнивать молекулы с одинаковыми акцепторными группами, то наибольшую эффективность показали молекулы с 7 тиофеновыми звеньями. ОСЭ существенно различаются по всем своим основным характеристикам: $J_{кз}$, $V_{хх}$, ФЗ и максимальная ВКЭ. Кроме того, отличаются и формы спектров ВКЭ. Причины этих различий подробно обсуждаются в тексте диссертации. Дополнительно были исследованы морфологии поверхности фотоактивных слоев ОСЭ и измерены подвижности носителей заряда в смесях олиготиофеновых молекул с IDIC. Результаты согласуются с полученными фотовольтаическими параметрами ОСЭ и подкрепляют сделанные выводы.

Поскольку КПД ОСЭ на основе 5T-DCV:Y6 и 7T-DCV:Y6 более чем в десять раз ниже, чем КПД ОСЭ на основе 5T-CNA:Y6 и 7T-CNA:Y6, соответственно, исследование и оптимизация ОСЭ на основе Y6 были проведены только для молекул-доноров с концевыми группами CNA. Для обеих смесей оптимальное массовое соотношение донор:акцептор – 2:1. Без термического отжига ОСЭ показали низкие результаты (КПД < 1%); однако при отжиге при температуре 90°C для 5T-CNA:Y6 и 110°C для 7T-CNA:Y6 КПД увеличился до своего максимального уровня. Поскольку отжиг в парах растворителя повысил эффективность ОСЭ на основе 5T-CNA:IDIC, он также был применен к смесям с Y6, но полученный эффект был отрицательным. ВАХ оптимизированных ОСЭ представлены на Рисунке 6.3, а соответствующие фотоэлектрические параметры обобщены в Таблице 6.2.

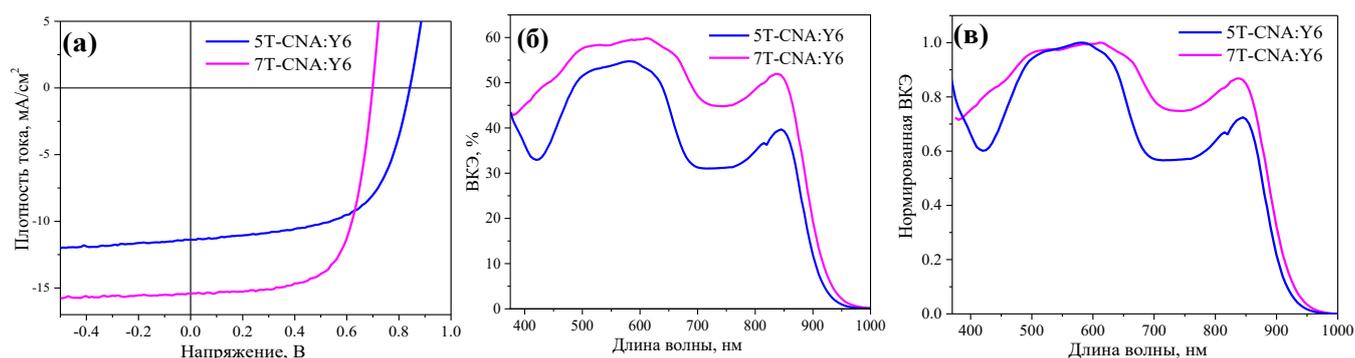


Рисунок 6.3. (а) ВАХ гетеропереходных ОСЭ на основе смесей олиготиофенов с Y6 при освещении (100 мВт/см^2 , спектр AM1.5G), (б) соответствующие спектры ВКЭ ОСЭ, (в) нормированные спектры ВКЭ ОСЭ.

Таблица 6.2. Лучшие фотоэлектрические характеристики гетеропереходных ОСЭ на основе смесей олиготиофенов с Y6 при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G), максимальные значения ВКЭ и относительные потери в напряжении (RVL).

Материал активного слоя	$J_{кз}$, мА/см ²	$V_{хх}$, В	ФЗ, %	КПД, %	ВКЭ, %	RVL, %
5T-CNA:Y6	11.4	0.84	61.1	5.84	54.7	36
7T-CNA:Y6	15.4	0.70	66.7	7.20	59.8	40

Как для смесей с IDIC, так и для смесей с Y6, 7T-CNA превосходит 5T-CNA в $J_{кз}$, ФЗ, КПД и ВКЭ. Различия характеристик обсуждаются в тексте диссертации, также проведено сравнение с ОСЭ на основе смесей с IDIC. Для ОСЭ на основе Y6 также были исследованы морфологии поверхности фотоактивных слоев и измерены подвижности носителей заряда в смесях олиготиофеновых молекул с Y6. Результаты согласуются с полученными фотовольтаическими параметрами ОСЭ и подкрепляют сделанные выводы.

Полученные результаты позволили выявить влияние длины сопряжения олиготиофеновой цепи и типа акцепторной группы на свойства и характеристики Д-А олиготиофенов в нефуллереновых ОСЭ. Результаты демонстрируют, что устройства на основе донорных молекул с фрагментами 7T или CNA значительно превосходят устройства на основе групп 5T или DCV.

Основные результаты и выводы

Была предложена спектральная методика для точного измерения эффективности СЭ и протестирована на различных типах СЭ. В отличие от широко используемых методов оценки КПД СЭ, таких как методы на основе сравнения с эталонным СЭ и измерения спектральной чувствительности, спектральная методика позволяет оценить также и точность измерения КПД, которая в данной работе при реализации спектральной методики составила 4%. Спектральная методика обеспечивает надежную оценку КПД СЭ в лабораторных условиях и может использоваться сразу после изготовления СЭ, сводя к минимуму проблемы деградации.

Проведено сравнение гетеропереходных ОСЭ на основе трех различных звездообразных молекул в смеси с PC₇₁BM с нормальной и инвертированной архитектурами устройств. Нормальная архитектура приводит к лучшим фотоэлектрическим характеристикам, в основном за счет более высоких $V_{хх}$ и ФЗ. Предполагается, что последние ниже в ОСЭ с инвертированной архитектурой отчасти из-за низких шунтирующих сопротивлений. Результаты измерений контактного угла

смачивания и атомно-силовой микроскопии для различных активных слоев коррелируют с различными $J_{\text{кз}}$, полученными в устройствах с нормальной и инвертированной архитектурами. Предполагается, что наблюдаемые корреляции могут быть связаны с вертикальным разделением фаз донора и акцептора в активном слое.

Были продемонстрированы однокомпонентные ОСЭ на основе сопряженных звездообразных Д-А молекул N(Ph-nT-DCV-R)_3 с КПД, достигшим 1.22%, и ВКЭ, достигшей 24%, которые являются одними из самых высоких для этого класса материалов. Однокомпонентные ОСЭ на основе N(Ph-2T-DCV-Et)_3 показали самые высокие КПД и ВКЭ, а также продемонстрировали $V_{\text{xx}} = 1.19$ В, которое является одним из самых высоких для однокомпонентных ОСЭ. Интенсивностные зависимости ВАХ указывают на преимущественно мономолекулярный механизм рекомбинации зарядов как в режиме короткого замыкания, так и в точке максимальной мощности, и преобладание бимолекулярного механизма в режиме разомкнутой цепи. Линейная зависимость фототока от внутреннего электрического поля указывает на полевой механизм фотогенерации зарядов, который отлично описывается моделью Онзагера в пределе малых электрических полей с начальным радиусом внутриварного разделения более чем в три раза меньшим кулоновского радиуса. Для преодоления этого узкого места в генерации зарядов в исследуемых однокомпонентных ОСЭ желательны материалы с высокой межмолекулярной делокализацией заряда.

Было проведено сравнение шести звездообразных Д-А молекул с гексилдициановинильными концевыми акцепторными группами, связанными через битиофеновый π -спейсер с различными донорными центрами: трифениламиновым, метокси-трифениламиновым, сшитым трифениламиновым, s-карбазольным, t-карбазольным и бензотрииндольным. Варьирование типа донорного центра существенно влияет на фотоэлектрические характеристики однокомпонентных и гетеропереходных ОСЭ. Однако, это влияние неоднозначно: среди гетеропереходных ОСЭ молекула со сшитым трифениламиновым центром является одной из наиболее эффективных, в то же время среди однокомпонентных ОСЭ она является наименее эффективной. В обоих типах ОСЭ молекулы с трифениламиновым и бензотрииндольным центрами показали наилучшую эффективность. Таким образом, полученные результаты демонстрируют, что трифениламиновый и бензотрииндольный центры являются перспективными структурными блоками для разработки малых молекул для однокомпонентных и гетеропереходных ОСЭ.

Была изучена серия звездообразных молекул Д-(π -А)₃ на основе трифениламинового донорного центра и гексилдициановинильных акцепторных групп, отличающихся количеством тиофенов в лучах от 0 до 4. Пленки 1Т–4Т продемонстрировали относительно сбалансированный амбиполярный транспорт зарядов и работу в однокомпонентных ОСЭ, которые имеют высокие $V_{\text{ох}}$ (до 1.14 В). Значения $J_{\text{кз}}$ и КПД увеличиваются с удлинением π -спейсера, КПД возросли с 0.06% для 1Т до 1.1% для 4Т. Эти значения являются одними из самых высоких для однокомпонентных ОСЭ на основе Д-А сопряженных малых молекул. Данные результаты подтверждаются расчетами по теории Онзагера, а также экспериментами по фотолюминесцентной спектроскопии с временным разрешением, которые выявили преобладающий вклад межмолекулярных экситонов в фототок. В целом тенденция увеличения КПД с удлинением π -спейсера сохраняется и для гетеропереходных ОСЭ с PC₇₁BM в качестве акцептора.

Была исследована серия Д-А линейных молекул на основе олиготиофенов, различающихся длиной сопряжения и типом акцепторных групп. Все олиготиофены, используемые в качестве донорных материалов в смесях с популярными нефуллереновыми акцепторами IDIC и Y6, продемонстрировали различные характеристики в ОСЭ. Результаты ясно демонстрируют, что фотовольтаические параметры устройств на основе донорных молекул с семью тиофеновыми фрагментами или цианоацетатными акцепторными группами превосходят таковые у устройств на основе аналогов с пятью тиофеновыми фрагментами или дициановинильными акцепторными группами. Показано, что акцептор Y6 больше подходит для этих доноров. Таким образом, полученные результаты позволили выявить влияние длины сопряжения и типа акцепторной группы на свойства и характеристики олиготиофеновых молекул в нефуллереновых ОСЭ.

Литература

1. Green M.A. et al. Solar cell efficiency tables (Version 61) // Progress in Photovoltaics. 2023. Vol. 31, № 1. P. 3–16.
2. Meng L. et al. Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency // Science. 2018. Vol. 361, № 6407. P. 1094–1098.
3. Liu Q. et al. 18% Efficiency organic solar cells // Science Bulletin. 2020. Vol. 65, № 4. P. 272–275.
4. Yan Y., Liu X., Wang T. Conjugated-Polymer Blends for Organic Photovoltaics: Rational Control of Vertical Stratification for High Performance // Adv. Mater. 2017. Vol. 29, № 20. P. 1601674.

5. Guerrero A., Garcia-Belmonte G. Recent Advances to Understand Morphology Stability of Organic Photovoltaics // *Nano-Micro Letters*. 2017. Vol. 9, № 1. P. 10.
6. Roncali J., Grosu I. The Dawn of Single Material Organic Solar Cells // *Advanced Science*. 2019. Vol. 6, № 1. P. 1801026.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

- 1) A. Gavrik, A.L. Mannanov, S. Tsarev, V.V. Bruevich, V.A. Trukhanov, Y.A. Chernikov, P.S. Savchenko, J.D. Gvozdkova, A.N. Solodukhin, P.A. Troshin, S.A. Ponomarenko, D.Yu. Paraschuk. Spectral technique for accurate efficiency measurements of emerging solar cells. // *Solar Energy*. – 2020. Vol. 206. P. 770–777. Импакт-фактор 7.188 (Web of Science). Вклад автора – 0.25.
- 2) V.A. Trukhanov, A.L. Mannanov, I. Burgués-Ceballos, A. Savva, S.A. Choulis, A.N. Solodukhin, Yu.N. Luponosov, S.A. Ponomarenko, D.Yu. Paraschuk. Solution-processed star-shaped oligomers in normal and inverted organic solar cells. // *Synthetic Metals*. – 2016. Vol. 215. P. 229–234. Импакт-фактор 4.0 (Web of Science). Вклад автора – 0.2.
- 3) A.L. Mannanov, P.S. Savchenko, Y.N. Luponosov, A.N. Solodukhin, S.A. Ponomarenko, D.Yu. Paraschuk. Charge photogeneration and recombination in single-material organic solar cells and photodetectors based on conjugated star-shaped donor-acceptor oligomers. // *Organic Electronics*. – 2020. Vol. 78. P. 105588 (1-6). Импакт-фактор 3.868 (Web of Science). Вклад автора – 0.8.
- 4) A.N. Solodukhin, Y.N. Luponosov, A.L. Mannanov, P.S. Savchenko, A.V. Bakirov, M.A. Shcherbina, S.N. Chvalun, D.Yu. Paraschuk, S.A. Ponomarenko. Branched Electron-Donor Core Effect in D- π -A Star-Shaped Small Molecules on Their Properties and Performance in Single-Component and Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells. // *Energies*. – 2021. Vol. 14, № 12. P. 3596 (1-14). Импакт-фактор 3.252 (Web of Science). Вклад автора – 0.4.
- 5) Y.N. Luponosov, A.N. Solodukhin, A.L. Mannanov, P.S. Savchenko, B.A.L. Raul, S.M. Peregudova, N.M. Surin, A.V. Bakirov, M.A. Shcherbina, S.N. Chvalun, M.S. Pshenichnikov, D.Yu. Paraschuk, S.A. Ponomarenko. Effect of oligothiophene π -bridge length in D- π -A star-shaped small molecules on properties and photovoltaic performance in single-component and bulk-heterojunction organic solar cells and photodetectors. // *Materials Today Energy*. – 2021. Vol. 22. P. 100863 (1-12). Импакт-фактор 9.257 (Web of Science). Вклад автора – 0.6.
- 6) N.K. Kalinichenko, D.O. Balakirev, P.S. Savchenko, A.L. Mannanov, S.M. Peregudova, D.Y. Paraschuk, S.A. Ponomarenko, Y.N. Luponosov. Effects of electron-withdrawing group and π -conjugation length in donor-acceptor oligothiophenes on their properties and performance in non-fullerene organic solar cells. // *Dyes and Pigments*. – 2021. Vol. 194. P. 109592 (1-8). Импакт-фактор 5.122 (Web of Science). Вклад автора – 0.4.

