

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Маннанов Артур Линарович

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

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
доцент Паращук Д.Ю.

Москва – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
СПИСОК ЧАСТО ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ОБЩЕЕ ВВЕДЕНИЕ	5
Актуальность работы.....	5
Цель и задачи работы.....	7
Объекты исследования	8
Научная новизна	9
Научная и практическая значимость	9
Защищаемые положения	10
Достоверность и обоснованность результатов	10
Апробация работы	11
Личный вклад.....	13
Структура и содержание работы.....	13
ГЛАВА 1. Органические солнечные элементы (ОСЭ) (обзор литературы)	15
1.1. Органические полупроводники	15
1.2. Устройство и принцип работы ОСЭ	17
1.3. Материалы для ОСЭ	21
1.4. Теоретические модели диссоциации зарядовых пар	23
1.5. Эффективность ОСЭ	27
ГЛАВА 2. Экспериментальные методы.....	33
2.1. Используемые материалы	33
2.2. Изготовление образцов ОСЭ	35
2.3. Измерение вольт-амперных характеристик.....	38
2.4. Измерение спектров внешней квантовой эффективности.....	39
2.5. Измерение подвижности носителей зарядов.....	40
2.6. Измерение контактного угла	41
2.7. Атомно-силовая микроскопия.....	41
2.8. Спектральная методика для точных измерений эффективности солнечных элементов	42
ГЛАВА 3. Гетеропереходные ОСЭ на основе звездообразных молекул нормальной и инвертированной архитектуры.....	53
3.1. Введение к главе 3.....	53
3.2. Результаты и обсуждение	55
3.3. Основные результаты и выводы главы 3	63
ГЛАВА 4. Фотогенерация и рекомбинация зарядов в однокомпонентных ОСЭ на основе звездообразных молекул	64
4.1. Введение к главе 4.....	64

4.2. Результаты и обсуждение	65
4.3. Основные результаты и выводы главы 4	81
ГЛАВА 5. Влияние химической структуры звездообразных молекул на фотоэлектрические характеристики однокомпонентных и гетеропереходных ОСЭ	83
Раздел I. Влияние типа центра молекул	83
5.1. Введение к разделу I	83
5.2. Результаты и обсуждение	85
5.3. Основные результаты и выводы раздела I	91
Раздел II. Влияние длины π-спейсера молекул	92
5.4. Введение к разделу II	92
5.5. Результаты и обсуждение	93
5.6. Основные результаты и выводы раздела II	110
ГЛАВА 6. Влияние химической структуры линейных молекул на фотоэлектрические характеристики гетеропереходных нефуллереновых ОСЭ	112
6.1. Введение к главе 6	112
6.2. Результаты и обсуждение	114
6.3. Основные результаты и выводы главы 6	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	125
БЛАГОДАРНОСТИ	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	129
ПРИЛОЖЕНИЕ	142
А. Приложение к главе 3	142
Б. Приложение к главе 4	145
В. Приложение к главе 5	147
Г. Приложение к главе 6	168

СПИСОК ЧАСТО ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ОСЭ – органический солнечный элемент.

СЭ – солнечный элемент.

КПД – коэффициент полезного действия.

ФЗ – фактор заполнения.

ВКЭ – внешняя квантовая эффективность.

ВАХ – вольт-амперная характеристика.

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь.

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь.

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия.

АСМ – атомно-силовая микроскопия.

Д-А – донорно-акцепторный.

ОБЩЕЕ ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Глобальное потребление энергии возрастает каждый год. Обилие электронных устройств и систем, развитие индустрии роботов и электромобилей увеличивает глобальные потребности в электроэнергии. Оставшиеся запасы традиционных источников энергии ограничены, более того их использование не экологично. В связи с этим 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, таких как кремний, германий, арсенид галлия и других. Такие СЭ имеют достаточные высокие эффективности преобразования энергии, превышающие 20%, причем рекордные многопереходные СЭ с использованием концентраторов солнечного излучения достигают эффективности 47% [1]. Однако, широкое распространение известных уже более шестидесяти лет неорганических СЭ все еще сдерживается их 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, позволят 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 электроно-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 наноразмерное 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 [6–10]. Д-А концепция в молекулярном дизайне сопряженных молекул за счет изменения типа, положения и количества донорных и акцепторных групп, а также типа и длины сопряженного π -спейсера между ними позволяет точно настраивать свойства

материалов на их основе, такие как энергии граничных орбиталей, спектры поглощения и люминесценции, фазовое поведение, подвижность носителей заряда и другие [8; 11–14]. Эта концепция используется при молекулярном проектировании как сопряженных полимеров, так и малых молекул; однако последние характеризуются монодисперсностью, контролируемой очисткой и хорошей воспроизводимостью характеристик фотовольтаических устройств от партии к партии [7; 15]. 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 [13; 16–21]. 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 [9; 10; 22; 23]. 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.

Объекты исследования

Объектами исследования являлись однокомпонентные и гетеропереходные ОСЭ на основе звездообразных и линейных Д-А сопряженных молекул, синтезированных группой д.х.н. С.А. Пономаренко в Институте синтетических полимерных материалов РАН. Звездообразные молекулы структурно отличались типом донорного фрагмента, длиной олиготиофенового π -спейсера и солюбилизирующими концевыми группами. Линейные молекулы структурно отличались длиной олиготиофенового фрагмента и типом акцепторных групп. Выбор конкретных функциональных групп в структуре молекул обоснован в соответствующих разделах диссертации. Данные молекулы использовались в качестве материала фотоактивного слоя в однокомпонентных ОСЭ и в качестве донорных материалов в гетеропереходных ОСЭ. В качестве акцепторных материалов в гетеропереходных ОСЭ использовались известные коммерчески доступные материалы PC₇₁BM, Y6, IDIC.

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 олиготиофенового 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 олиготиофеновых 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 сопряженных Д-А молекулах будет полезна для дальнейшего прогресса в 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.

Статьи в рецензируемых научных журналах:

- 1) A. Gavrik, A.L. Mannanov, S. Tsarev, V.V. Bruevich, V.A. Trukhanov, Y.A. Chernikov, P.S. Savchenko, J.D. Gvozdikova, 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*).
- 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 4.000 (*Web of Science*).
- 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. Импакт-фактор 3.868 (*Web of Science*).
- 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. Импакт-фактор 3.252 (*Web of Science*).
- 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. Импакт-фактор 9.257 (Web of Science).

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. Импакт-фактор 5.122 (Web of Science).

В списке литературы данные работы даны под номерами [89], [90], [108], [123], [144] и [161], соответственно.

Также основные результаты работы были представлены в 9 докладах на международных конференциях:

1) Efficient charge generation in single material organic solar cells based on star-shaped oligomers. 21st Sede Boqer Symposium on Solar Electricity Production, Мидрешет Бен-Гурион, Израиль, 7-8 марта 2018, Стендовый доклад.

2) Single material solution-processed organic solar cells based on star-shaped D- π -A oligomers with efficient charge generation and high open circuit voltage. 14th International conference on organic electronics (ICOE–2018), Бордо, Франция, 18-22 июня 2018, Стендовый доклад.

3) Charge generation and recombination in single material organic solar cells based on donor-acceptor star-shaped molecules. 4th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE–2018), Московская область, Россия, 16-20 сентября 2018, Стендовый доклад.

4) Single component solution-processed organic solar cells based on conjugated D- π -A small molecules. 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT–2019), Marina Bay Sands, Сингапур, 23-28 июня 2019, Стендовый доклад.

- 5) Single component solution-processed organic solar cells based on conjugated star-shaped small molecules. 5th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE–2019), Московская область, Россия, 15-20 сентября 2019, Устный доклад.
- 6) Charge generation and recombination mechanisms in single component organic solar cells based on conjugated star-shaped oligomers. 1st International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (HOPE-PV–2019), Москва, Россия, 21-23 октября 2019, Устный доклад.
- 7) Spectral technique for precise efficiency measurements of various types of advanced solar cells. 6th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE–2020), Москва, Россия, 14-17 сентября 2020, Стендовый доклад.
- 8) Effect of π -bridge length in D- π -A star-shaped small molecules on photophysics and photovoltaic performance in organic solar cells. 14th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE21), Салоники, Греция, 5-8 июля 2021, Устный доклад.
- 9) Effect of oligothiophene π -bridge length in D- π -A star-shaped oligomers on photophysics and photovoltaic performance in organic solar cells. 7th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE–2021), Москва, Россия, 13-16 сентября 2021, Устный доклад.

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.

Структура и содержание 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. Первая глава представляет собой обзор литературы, вторая глава – методическая, в главах 3–6 представлены экспериментальные результаты и их обсуждение. Каждую из глав 3–6 начинает небольшое введение, представляющее основную проблему и задачи главы, и завершают результаты и выводы главы. В заключении приведены основные результаты и выводы работы.

ГЛАВА 1. Органические солнечные элементы (ОСЭ) (обзор литературы)

1.1. Органические полупроводники

Органические полупроводники обладают полупроводниковыми свойствами, такими как электропроводность и оптическое поглощение в видимом диапазоне, благодаря наличию сопряжения (π -связей). Примерами формирования сопряжения среди низкомолекулярных органических соединений является бензол (Рисунок 1.1), а среди полимеров – полиацетилен. В таких соединениях орбитали атомов углерода sp^2 -гибридизованы, и электрон, находящийся на негибридной p -орбитали, расположенной перпендикулярно гибридным орбиталям, способен образовывать π -связь с соседними атомами углерода. Таким образом, происходит делокализация электрона по молекуле или вдоль цепи полимера [24].

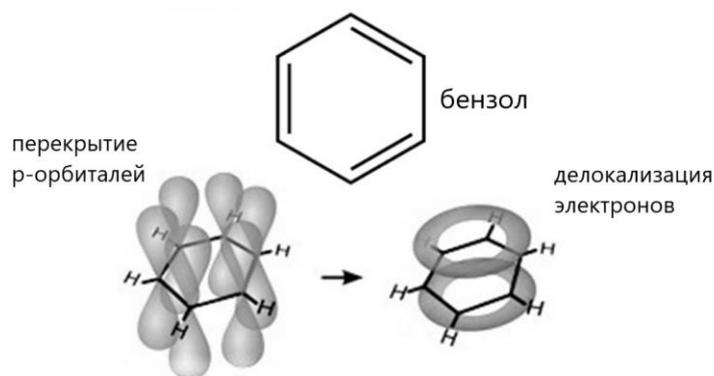


Рисунок 1.1. Образование π -связей в бензольном кольце.

Делокализация электронов приводит к зонной структуре спектра их энергетических состояний. Определяющими для оптических и транспортных свойств полупроводника являются граничные молекулярные орбитали. Заполненная молекулярная орбиталь с наибольшей энергией называется высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО), а незаполненная орбиталь с наименьшей энергией называется нижней свободной молекулярной орбиталью (НСМО). Разность энергий НСМО и ВЗМО называют шириной запрещенной зоны органического полупроводника (E_g), которая обычно находится в диапазоне от 1 до 4 эВ (Рисунок 1.2).



Рисунок 1.2. Энергетические зоны органического полупроводника (без учета экситонных эффектов).

Характерной особенностью органических полупроводников является низкая эффективность фотогенерации свободных зарядов, так как фотовозбуждение таких материалов приводит к образованию сильно связанных состояний электронов и дырок – экситонов. Поэтому для генерации свободных зарядов необходима дополнительная энергия на разделение экситона (энергия связи). В неорганических полупроводниках экситоны имеют энергию связи порядка тепловой энергии kT или меньшую, поэтому при поглощении фотонов образуются свободные электроны и дырки, а в органических полупроводниках энергия связи экситонов обычно находится в диапазоне от 0.05 эВ до >1 эВ [25], что существенно больше тепловой энергии kT , и поэтому вероятность тепловой диссоциации экситонов мала. Кроме большой энергии связи экситоны в большинстве органических полупроводников имеют небольшую длину диффузии, обычно несколько нм [26].

Другой важной особенностью органических полупроводников является относительно низкая подвижность носителей заряда. Дрейфовая подвижность носителей заряда в органических полупроводниках имеет порядок $10^{-7} - 10^{-2}$ см²/(В·с) [27; 28], в то время как для большинства неорганических

полупроводников дрейфовая подвижность электронов и дырок лежит в диапазоне от 10^2 до 10^5 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [29].

1.2. Устройство и принцип работы ОСЭ

Органический солнечный элемент (ОСЭ) имеет слоистую структуру и представляет собой подложку, которая может быть и гибкой, с нанесенными на нее последовательно нижним электродом, фотоактивным слоем и верхним электродом. Обычно прозрачными для солнечного света являются подложка и нижний электрод. Также для повышения эффективности и/или стабильности ОСЭ в его структуре могут дополнительно использоваться вспомогательные слои. Для разделения и извлечения зарядов электроды должны обладать различными значениями работы выхода, электрод с меньшей работой выхода называется катодом (электронный), электрод с большей работой выхода – анодом (дырочный). Архитектура ОСЭ с нижним анодом называется нормальной, а с нижним катодом – инвертированной (Рисунок 1.3).

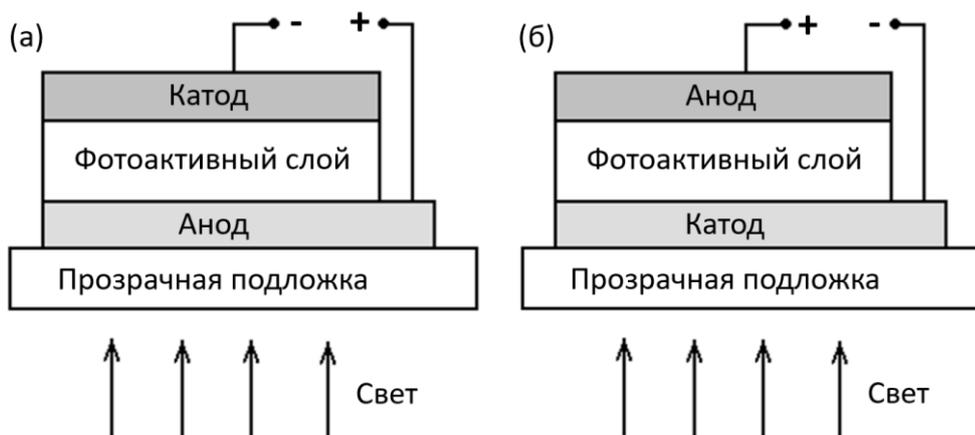


Рисунок 1.3. Схемы ОСЭ с нормальной (а) и инвертированной (б) архитектурами.

Большая энергия связи экситонов в органических полупроводниках явилась причиной очень низкой эффективности на уровне 0.1% первых ОСЭ на основе сопряженных полимеров [30]. Повысить эффективность ОСЭ на порядок позволило внедрение концепции гетероперехода [31; 32]. Гетеропереход образуется на границе раздела материалов с различным

средством к электрону χ (Рисунки 1.2, 1.6а). Материал с меньшим электронным средством называется донором, а материал с большим электронным средством – акцептором. В случае, если эта разница превышает величину энергии связи экситона, то на гетеропереходе может происходить эффективная диссоциация экситонов.

Изначально гетеропереход реализовывался в ОСЭ в виде би-слоя [31; 32] (Рисунок 1.4а). Такие устройства назывались ОСЭ с планарным гетеропереходом. Эффективность этих ОСЭ оставалась невысокой. Основной причиной этого являлась малая длина диффузии экситонов, типично не более 10 нм, в то время как длина поглощения солнечного света пленкой органического полупроводника имеет величину порядка 100 нм. То есть лишь небольшая часть экситонов, сгенерированных вблизи гетероперехода (на расстоянии порядка длины диффузии экситона), могла диссоциировать и дать пару свободных зарядов. Решить эту проблему позволил объемный гетеропереход [33], который представляет собой фазово разделенную смесь донора и акцептора (Рисунок 1.4б). В случае объемного гетероперехода, по сравнению с планарным, резко возрастает площадь контакта донора и акцептора, и если характерный масштаб разделения фаз донора и акцептора меньше длины диффузии экситонов, то практически все возникающие в фотоактивном слое экситоны могут дать пару свободных носителей заряда. Концепция объёмного гетероперехода является наиболее исследуемой и в настоящее время, ОСЭ с рекордной эффективностью основаны на объемном гетеропереходе [3; 34].

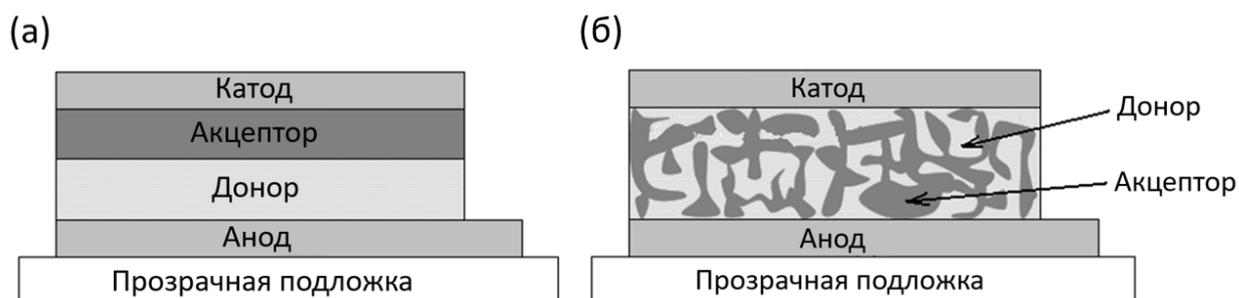


Рисунок 1.4. ОСЭ с планарным (а) и объемным (б) гетеропереходами.

Таким образом, преобразование света в электричество в ОСЭ с гетеропереходом происходит следующим образом (Рисунок 1.5, для простоты изображен планарный гетеропереход). Падающие фотоны, поглощаясь, возбуждают экситоны, например, в фазе донора (1). Экситон движется вследствие диффузии внутри донорной фазы (3). Если экситон за время своей жизни не достигает границы раздела донора и акцептора, он рекомбинирует (2). Если экситон успевает достигнуть границы раздела донора и акцептора, он может диссоциировать, если разница энергий НСМО донора и акцептора превышает энергию связи экситона, происходит перенос электрона с НСМО донора на НСМО акцептора (4). Таким образом на НСМО акцептора появляется электрон, а на ВЗМО донора формируется дырка, то есть образуется так называемое состояние переноса заряда (Charge Transfer state, СТ-состояние). Но электрон и дырка по-прежнему остаются связанными кулоновским взаимодействием. Эта связанная электроно-дырочная пара расщепляется на свободные электрон и дырку под действием электрического поля, созданного за счёт использования электродов с различными значениями работы выхода [24]. Далее свободные носители заряда могут двигаться под действием внутреннего электрического поля и вследствие диффузии (электроны по фазе акцептора, а дырки по фазе донора) (5), после чего они собираются на соответствующих электродах (6) и дают вклад в фототок. В случае, если экситоны возбуждаются в фазе акцептора (не показано на рисунке), то все процессы протекают аналогично. В этом случае экситон может диссоциировать, если разница энергий ВЗМО донора и акцептора превышает энергию связи экситона, происходит перенос дырки с ВЗМО акцептора на ВЗМО донора. Таким образом на ВЗМО донора появляется дырка, а на НСМО акцептора остается электрон.

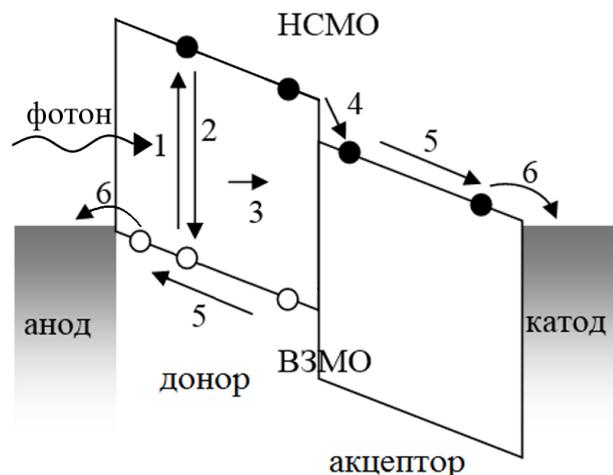


Рисунок 1.5. Упрощенная энергетическая диаграмма ОСЭ с планарным гетеропереходом в процессе работы.

Хотя наиболее эффективные на сегодняшний день ОСЭ основаны на объемном гетеропереходе, такие ОСЭ не лишены ряда существенных недостатков. Так, наноморфологию объемного гетероперехода сложно контролировать, она сильно зависит от методов изготовления пленки (спинкоатинг, спрейкоатинг, дроп-кастинг, блэйдинг и т.д.), условий изготовления, таких как температура, влажность и т.д., и постобработки, в частности, деталей протокола термического отжига или отжига в парах растворителя [4]. Кроме того, морфология может меняться со временем из-за термодинамической нестабильности фаз донора и акцептора [5]. Данные факторы существенно затрудняют масштабирование технологии изготовления ОСЭ, а также могут ограничивать срок службы готовых устройств. По этим причинам в последнее время, параллельно ОСЭ на основе объемного гетероперехода, активно разрабатываются однокомпонентные ОСЭ на основе одного Д-А материала, донорные и акцепторные фрагменты в котором ковалентно связаны. Пока эффективность однокомпонентных ОСЭ все еще довольно низка по сравнению с устройствами на основе объемного гетероперехода [22; 23]. Во многом это связано с тем, что библиотека подходящих для ОСЭ материалов невелика, и многие аспекты, такие как корреляции между молекулярной структурой, свойствами материалов и

эффективностью ОСЭ, остаются плохо изученными. Поэтому необходимы разработка и всестороннее исследование новых материалов и однокомпонентных ОСЭ на их основе.

Однокомпонентные ОСЭ имеют такую же архитектуру, как и гетеропереходные (Рисунок 1.3). Отличие состоит в том, что фотоактивный слой состоит из одного Д-А материала. На Рисунке 1.6 сравнены энергетические диаграммы гетеропереходных и однокомпонентных ОСЭ. В Д-А материале фотоны возбуждают внутримолекулярные экситоны (когда дырка и электрон локализируются соответственно на донорной и акцепторной частях одной молекулы) и межмолекулярные экситоны (когда дырка и электрон локализируются соответственно на донорной и акцепторной частях соседних молекул). По сути, данные экситоны являются СТ-экситонами (аналогами СТ-состояний на гетеропереходе). Механизмы и модели их диссоциации будут рассмотрены ниже.

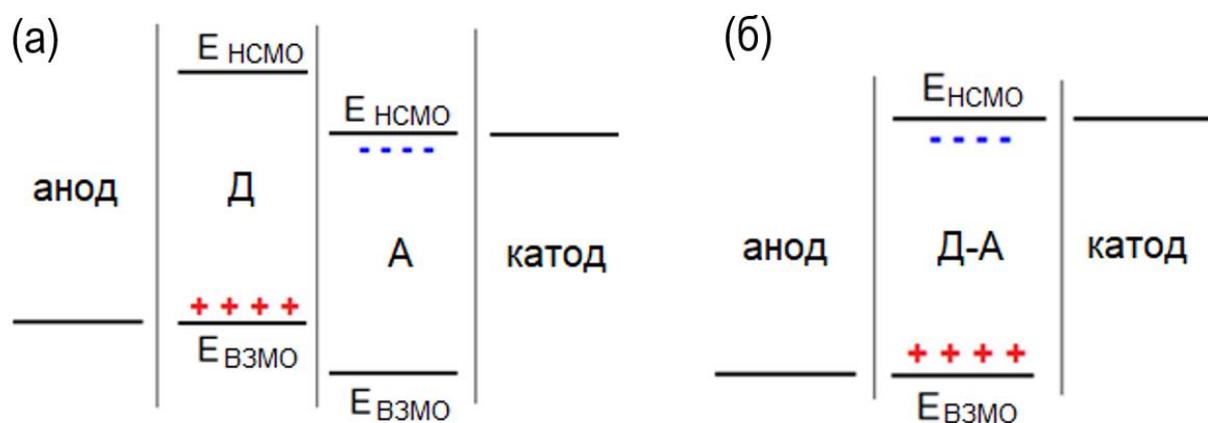


Рисунок 1.6. Упрощенные энергетические диаграммы гетеропереходных (а) и однокомпонентных (б) ОСЭ.

1.3. Материалы для ОСЭ

Материалы для ОСЭ обычно разделяют на два больших класса: сопряженные полимеры и малые молекулы. Считается, что ОСЭ на основе сопряженных полимеров обладают хорошими морфологической стабильностью при термическом воздействии и стойкостью к механическим

воздействиям, а также они более технологичны [35–40]. Малые сопряженные молекулы имеют ряд преимуществ по сравнению с полимерами: четко определенную химическую структуру, простую очистку и, как следствие, высокую воспроизводимость выходных параметров оптоэлектронных устройств на их основе [7; 15], что упрощает анализ связей структура материала-свойства устройства.

Д-А сопряженные молекулы являются наиболее распространенным типом молекул, используемых для ОСЭ [41–43]. Д-А концепция в молекулярном дизайне сопряженных молекул позволяет точно настраивать их свойства, такие как фазовое поведение, спектры поглощения, уровни энергии НСМО и ВЗМО, подвижности носителей заряда [6; 44]. Эта концепция используется при молекулярном проектировании как сопряженных полимеров, так и малых сопряженных молекул. В целом, концепция включает изменение типа, положения и количества электронодонорных и электроноакцепторных групп в молекулярной структуре, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и сдвигает оптическое поглощение в длинноволновую область из-за эффектов внутримолекулярного переноса заряда [8; 45–47]. Исследования малых Д-А молекул показывают, что даже незначительные изменения в их химической структуре могут привести к значительным изменениям характеристик материала, что может быть использовано для тонкой настройки свойств материала [48–50].

На свойства материалов влияет и разветвленность архитектуры Д-А молекул. Звездообразная архитектура в дизайне малых Д-А молекул дает ряд преимуществ по сравнению с линейной архитектурой [13; 16; 17; 51]. Молекулы звездообразной архитектуры обладают повышенной растворимостью, меньшей анизотропией оптических и электрических свойств и более высоким значением молярных коэффициентов экстинкции [13; 16–21; 52; 53]. Широко используемым разветвляющим центром звездообразных молекул является трифениламин, материалы на основе которого обладают

такими свойствами, как высокие стабильность и дырочная подвижность, хорошая растворимость в органических растворителях [8; 11; 54].

Материалы для однокомпонентных ОСЭ разделяют по природе донорных (полимер или малая молекула) и акцепторных (полимер или малая молекула, фуллерен или нефуллерен) фрагментов и по способу их соединения [23]. В частности, при одном подходе донорные и акцепторные фрагменты ковалентно связаны гибким изолирующим разделителем. При другом подходе донорные и акцепторные блоки являются сопряженными. Наиболее эффективные устройства основаны на молекулах с довольно сложной молекулярной архитектурой, так называемой «двойной кабель», в которой небольшие акцепторные фрагменты молекул ковалентно связаны с донорным полимерным каркасом, но без сопряжения. Эффективность таких однокомпонентных ОСЭ приближается к 8% [55]. Недостатками этой концепции являются относительно сложный синтез и необходимость проведения последующей обработки функциональных слоев в устройствах для регулировки упаковки молекул. В отличие от них сопряженные малые молекулы лишены этих недостатков, а также демонстрируют высокое напряжение холостого хода в однокомпонентных ОСЭ [56; 57]. КПД однокомпонентных ОСЭ на основе таких материалов в последнее время достигли 2.9% [58]. Также стоит отметить, что однокомпонентные ОСЭ на основе малых Д-А молекул являются самым простым и удобным объектом для систематического изучения влияния молекулярной структуры на генерацию и рекомбинацию зарядов и характеристики устройства.

1.4. Теоретические модели диссоциации зарядовых пар

После переноса электрона с донора на акцептор (на гетеропереходе) или при генерации экситона в Д-А материале возникает вопрос, как он может избежать кулоновского притяжения оставшейся дырки и, следовательно, геминальной рекомбинации. Для описания и моделирования этого процесса существуют несколько теоретических моделей [24].

1.4.1. Модель Онзагера

Фундаментальная концепция диссоциации пары зарядов, удерживаемых вместе кулоновскими силами, была заложена в классических работах Онзагера. В своей работе 1934 года он рассмотрел равновесие между свободными ионами и кулоновски связанными ионами с бесконечным временем жизни в слабом электролите [59]. В 1938 году он распространил эту работу на зарядовые пары, которые генерируются оптически или излучением высокой энергии и являются короткоживущими [60]. Основное предположение теории 1938 года состоит в том, что фотон высокой энергии ионизирует молекулу и создает кулоновски связанную пару катиона и аниона с начальным внутрипарным разделением r_0 . Среда считается однородной и имеет диэлектрическую проницаемость ε . Катион и анион совершают броуновское (диффузионное) движение в кулоновском потенциале и под действием приложенного электрического поля. При движении пара имеет возможность диссоциировать или рекомбинировать. Теория Онзагера 1938 года дает выход диссоциации зарядовой пары как функцию начального внутрипарного разделения r_0 , угла θ между векторами диполя электронодырочной пары и электрического поля F и температуры T ,

$$\varphi = e^{-A} \cdot e^{-B} \cdot \sum_m \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^m}{m!} \cdot \frac{B^{m+n}}{(m+n)!}, \quad (1.1)$$

где $A=r_c/r_0$, $B=\beta r_0(1+\cos\theta)$, $r_c = q^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon kT$ – кулоновский радиус, q – элементарный заряд, ε_0 – электрическая постоянная, k – постоянная Больцмана, $\beta=qF/2kT$. В пределе слабых электрических полей в уравнении (1.1) можно сохранить только линейные члены по B :

$$\varphi = e^{-\frac{r_c}{r_0}} \left(1 + \frac{F}{F_0} (1 + \cos \theta) \right), \quad (1.2)$$

где $F_0 = 8\pi\varepsilon_0\varepsilon(kT)^2 / q^3$.

Уравнение (1.2) показывает, что процесс диссоциации активируется термически, энергия активации задается начальной кулоновской энергией связи пары $q^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon r_0$. При более сильных электрических полях $\varphi(F)$

увеличивается суперлинейно и приближается к 1 в пределе сильных полей. При вычислении φ следует иметь в виду, что начальное внутриварное разделение является не четко определенной величиной, а скорее имеет распределение.

В работе [61] Шанс и Браун показали, что полевая зависимость собственной фотопроводимости в кристалле антрацена может быть хорошо объяснена с использованием модели Онзагера. Они применили соответствующий формализм для определения начального внутриварного разделения r_0 в зависимости от энергии фотона. Они обнаружили, что r_0 составляет 5 нм при возбуждении состояния S_2 и 6.7 нм при возбуждении состояния S_3 . Важным выводом из этого является то, что электроно-дырочные пары, которые изначально генерируются переносом заряда из более высокого возбужденного состояния молекулы и которые действуют как предшественники свободных носителей заряда, не являются жестко связанными состояниями с переносом заряда, такими как состояния с переносом заряда (СТ), которые можно исследовать с помощью спектроскопии поглощения. Скорее, они представляют собой более слабо связанные пары с внутриварным разделением порядка нескольких констант решетки. Более того, это разделение увеличивается, когда возбуждаются более высокие электронные состояния.

1.4.2. Модель Онзагера-Брауна

Анализируя полевую зависимость фотогенерации в легированных органических фотопроводниках в терминах теории Онзагера 1938 года, Браун признал, что радиусы электроно-дырочных пар, необходимые для аппроксимации данных, намного больше, чем расстояние между донорной и акцепторной частями. Причина больших радиусов пар заключается в том, что в теории диссоциации зарядовых пар, разработанной Онзагером в 1938 году, предполагалось, что как только электрон (или анион-радикал) сталкивается с катионом-радикалом, они рекомбинируют без повторной попытки

диссоциации. Это условие, вероятно, выполняется в однокомпонентной молекулярной структуре, поскольку столкновение электроно–дырочной пары вызовет синглетное или триплетное возбуждение. Поскольку для разделения такого возбуждения обычно требуется энергия около 0.5 эВ, вероятность последующей диссоциации пренебрежимо мала. Сильно отличается ситуация в органическом материале, содержащем доноры и акцепторы электронов. В этом случае низшее возбужденное состояние – это не S (или T) состояние, а состояние СТ, которое имеет гораздо большее время жизни. В течение этого времени жизни электроно–дырочная пара может предпринять несколько попыток диссоциации, и приближение Онзагера больше неприменимо. Крайним случаем долгоживущего состояния является кулоновски связанная ионная пара с бесконечным временем жизни в слабом электролите, которую Онзагер рассмотрел в своей работе 1934 года [59].

Браун распространил концепцию Онзагера 1934 года на донорно–акцепторные системы, в которых низшим возбужденным состоянием является состояние СТ, которое может существовать достаточно долго, чтобы предпринять несколько попыток диссоциации, до перехода в основное состояние [62]. В этой модели выход диссоциации определяется компромиссом между зависящей от поля скоростью диссоциации $k_d(F)$ и независящей от поля скоростью перехода электроно-дырочной пары в основное состояние k_f :

$$\varphi(F) = \frac{k_d(F)}{k_d(F) + k_f}. \quad (1.3)$$

Теория предсказывает сильную зависимость скорости диссоциации $k_d(F)$ от поля:

$$k_d(F) = \frac{3\mu q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_0^3} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \cdot \frac{J_1(2\sqrt{-2b})}{\sqrt{-2b}}, \quad (1.4)$$

где $b = q^3 F / 8\pi\epsilon_0\epsilon(kT)^2$, $\Delta E = q^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon r_0$ – кулоновская энергия связи электроно–дырочной пары, зависящая от r_0 , μ – сумма подвижностей электронов и дырок,

J_1 – функция Бесселя первого порядка. Подстановка уравнения (1.4) в уравнение (1.3) позволяет получить полевую зависимость выхода диссоциации зарядовой пары и сравнить ее с экспериментальными данными. Свободными параметрами при расчетах являются внутривещное разделение r_0 и отношение μ/k_f . При выполнении расчетов для широкого диапазона полей важно фактически использовать функцию Бесселя J_1 , а не часто используемое приближение $(1+b+(b^2/3)+(b^3/18)+\dots)$, поскольку при высоких напряженностях поля отклонения становятся значительными. Стоит отметить, что при расчете выхода диссоциации Браун предположил, что процессы рекомбинации и разделения имеют экспоненциальные кинетики, что является упрощением. Войчик и Тахия [63] учли это в измененной версии формализма Онзагера–Брауна.

Формализм Онзагера–Брауна был успешно применен к молекулярным донорно–акцепторным системам, для которых он был разработан [64]. Он также широко используется для объяснения фотогенерации в Д-А системах на основе сопряженных полимеров, используемых в ОСЭ. Однако, при применении модели Онзагера–Брауна к сопряженным полимерам существуют проблемы, в частности при попытке аппроксимировать зависимость фототока от поля в терминах модели Онзагера–Брауна [65; 66]. Оказывается, что при попытке аппроксимировать данные при слабых полях выход диссоциации на сильных полях завышается, и наоборот, аппроксимация, соответствующая данным при сильных полях, переоценивает выход на слабых полях. То есть модель Онзагера–Брауна не всегда хорошо описывает сопряженные полимеры, несмотря на то что функциональная форма зависимости выхода диссоциации от поля при умеренных полях согласуется с экспериментом.

1.5. Эффективность ОСЭ

Для определения эффективности ОСЭ измеряются их вольтамперные характеристики (ВАХ) – зависимости плотности тока, протекающего через СЭ, от напряжения на его электродах в темноте и при освещении (Рисунок 1.7).

Основной показатель эффективности ОСЭ – его коэффициент полезного действия (КПД) – рассчитывается из его ВАХ. В четвертом квадранте ВАХ располагается точка, в которой произведение плотности тока и напряжения максимально. Это точка максимальной мощности (P_M) ОСЭ, она и определяет его КПД, который рассчитывается как отношение максимальной электрической мощности P_M к мощности падающего излучения $P_{\text{свет}}$:

$$\eta = \frac{P_M}{P_{\text{свет}}}. \quad (1.5)$$

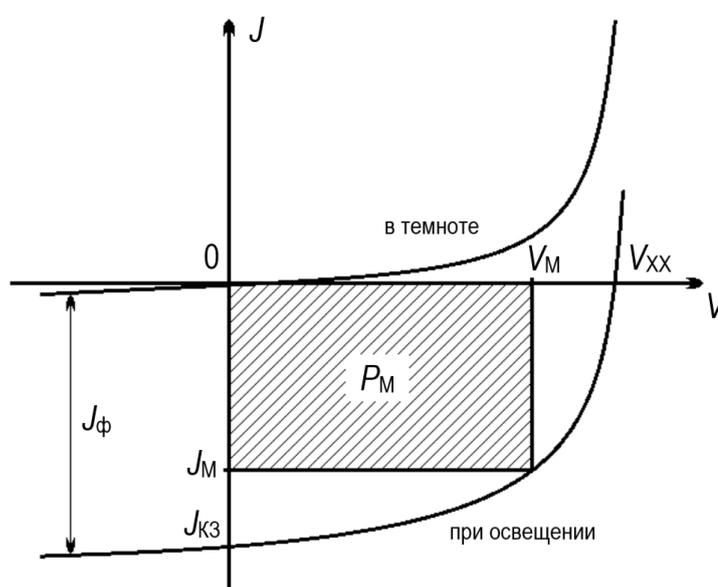


Рисунок 1.7. Типичный вид ВАХ ОСЭ в темноте и при освещении.

Точка пересечения ВАХ при освещении с осью ординат соответствует плотности тока короткого замыкания $J_{\text{КЗ}}$ ОСЭ. Точка пересечения ВАХ при освещении с осью абсцисс соответствует напряжению холостого хода $V_{\text{ХХ}}$ ОСЭ. Отношение произведения плотности тока J_M и напряжения V_M в точке максимальной мощности ОСЭ к произведению плотности тока короткого замыкания $J_{\text{КЗ}}$ и напряжения холостого хода $V_{\text{ХХ}}$ называется фактором заполнения (ФЗ) ВАХ:

$$\Phi_3 = \frac{J_M \cdot V_M}{J_{\text{КЗ}} \cdot V_{\text{ХХ}}}. \quad (1.6)$$

Подставляя Формулу 1.6 в Формулу 1.5, получаем:

$$\eta = \frac{J_{\text{КЗ}} \cdot S \cdot V_{\text{ХХ}} \cdot \Phi_3}{P_{\text{свет}}}, \quad (1.7)$$

где S – площадь освещаемой области ОСЭ.

Кроме КПД, важной характеристикой ОСЭ является спектр внешней квантовой эффективности (ВКЭ). ВКЭ – это отношение плотности тока короткого замыкания $J_{\text{КЗ}}$ к плотности потока падающих фотонов $J_{\text{фотон}}$ на определённой длине волны λ :

$$\text{ВКЭ}(\lambda) = \frac{J_{\text{КЗ}}(\lambda)}{qJ_{\text{фотон}}(\lambda)} \cdot 100\% = \frac{I_{\text{КЗ}}(\lambda)}{P(\lambda)} \cdot \frac{hc}{q\lambda} \cdot 100\%, \quad (1.8)$$

где $q=1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона, $h=6.6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, $c=3 \cdot 10^8$ м/с – скорость света в вакууме. Отношение $I_{\text{КЗ}}(\lambda)/P(\lambda)$ называется спектральной чувствительностью (SR) СЭ на заданной длине волны. Спектры ВКЭ дают информацию об эффективности преобразования света в пару зарядов на различных длинах волн, также из этих спектров можно оценить вклады в фототок каждого из компонентов фотоактивного слоя.

Принимая во внимание быстрый прогресс в области новых СЭ, точная и надлежащая оценка КПД имеет решающее значение для прогресса в этой области [67]. Кроме того, необходима оценка точности для сравнения различных образцов СЭ, измеренных в различных лабораториях. Также растёт озабоченность по поводу корректности значений эффективности, представленных в литературе, в частности в рецензируемых журналах [68–73].

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/см². Однако в реальном эксперименте стандартные условия могут быть смоделированы только с некоторой точностью. Любое отклонение от стандартного спектра может

привести к неточности измерений. Для моделирования стандартного спектра солнечного освещения (например, AM1.5G) в лабораторных условиях обычно используется солнечный симулятор. Среди многих типов современных солнечных симуляторов, например, основанных на лазерах или светодиодах, симуляторы на основе ксеноновой лампы являются наиболее часто используемыми из-за их высокой мощности, стабильности и широкого спектрального диапазона. Поскольку спектр солнечного симулятора неизбежно отличается от стандартного, ток короткого замыкания (и, следовательно, КПД) при освещении симулятором отличается от тока, получаемого в стандартных условиях. В частности, эта разница зависит от спектральных свойств СЭ. Для оценки КПД обычно используются два лабораторных метода. Один из них основан на измерениях КПД тестируемого и эталонного СЭ при одинаковых условиях освещения [74]. Другой метод основан на измерениях спектральной чувствительности тестируемого СЭ, которая обычно пересчитывается в спектр ВКЭ [72; 75]. Затем фототок оценивается с помощью интегрирования спектра ВКЭ, умноженного на поток фотонов, соответствующий стандартным условиям. Основные ограничения этих методов заключаются в следующем.

В методе с эталонным СЭ спектральное несоответствие между тестируемым и эталонным СЭ может привести к значительной неточности измерений. Таким образом, спектр эталонного СЭ должен быть как можно ближе к спектру тестируемого. Чтобы соответствовать спектру тестируемого СЭ, эталонный обычно основан на кремниевом детекторе, оснащенный соответствующим спектральным фильтром, например, цветным фильтром KG-5 [74]. В ряде работ фактор спектрального несоответствия (M) используется для коррекции результата несоответствия между спектрами чувствительности тестируемого и эталонного СЭ [76–79]. M рассчитывается с учетом как несоответствия спектров чувствительности, так и несоответствия между стандартным и симулированным спектрами. Для достижения

наилучших результатов необходимо оценить M для каждого тестируемого СЭ и солнечного симулятора, а также геометрии измерительной установки. Кроме того, старение солнечного симулятора обычно приводит к значительному изменению его спектра [80]. К сожалению, даже лучшие симуляторы не могут точно воспроизвести солнечный спектр, например, солнечные симуляторы наилучшего класса А могут отклоняться от стандартного спектра до 25% в соответствии со стандартом ASTM E 927-10 [81]. А это может привести к существенной неточности измерений. Однако на практике пересчет и повторная калибровка солнечного симулятора обычно пропускаются. Другим способом контроля фактора несоответствия является использование определенного эталонного СЭ для каждого материала активного слоя [82]. Таким образом, методу с эталонным СЭ не хватает универсальности.

В методике, основанной на измерении спектральной чувствительности, дифференциальная спектральная чувствительность обычно измеряется в режиме синхронного детектирования, то есть измеряется приращение фототока, связанное с небольшим приращением монохроматического света, которое вызывает этот фототок. Предполагая, что дифференциальная спектральная чувствительность равна спектральной чувствительности, первая используется для расчета тока короткого замыкания. Однако, дифференциальная спектральная чувствительность отличается от спектральной чувствительности, если ток короткого замыкания нелинейно зависит от интенсивности освещения [75; 83–87]. Чтобы учесть эту нелинейность, дифференциальная спектральная чувствительность измеряется при дополнительном освещении (со смещением) тестируемого СЭ, однако даже в этом случае она отличается от спектральной чувствительности [83; 84]. В результате для СЭ с нелинейной зависимостью фототока от интенсивности освещения непосредственно спектральная чувствительность недоступна, так что ток короткого замыкания, рассчитанный по дифференциальной

спектральной чувствительности, отличается от реального, что приводит к неправильной оценке КПД.

Несомненно, лучший способ измерения КПД в условиях, наиболее близких к стандартным, с гарантированным доверительным интервалом, обеспечивается специальными сертификационными лабораториями, которых не так много в мире. Однако этот способ не подходит для ежедневных измерений из-за высоких денежных и временных затрат. Последнее особенно важно, поскольку КПД обычно измеряется сразу после изготовления СЭ из-за возможных проблем с деградацией. Хотя многие группы обычно инкапсулируют свои образцы СЭ перед отправкой их в сертификационную лабораторию, инкапсуляция довольно часто снижает КПД. Соответственно, очень важно точно измерить КПД СЭ в лаборатории, прежде чем отправлять его в сертификационную лабораторию.

В следующей главе будет представлена лабораторная методика точного измерения эффективности СЭ с возможностью оценки погрешности ее измерения.

ГЛАВА 2. Экспериментальные методы

2.1. Используемые материалы

На Рисунке 2.1 схематично показаны структуры нормальных и инвертированных ОСЭ (использованные обозначения раскрыты ниже).

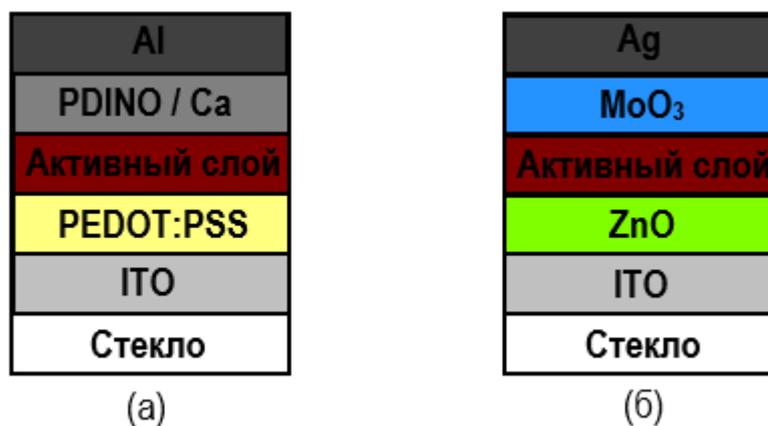


Рисунок 2.1. Нормальная (а) и инвертированная (б) структуры ОСЭ.

Подложки

Для изготовления ОСЭ и униполярных устройств использовались стеклянные подложки с размерами 23x23x1.1 (мм) с уже нанесенным и паттернированным прозрачным электродом из ITO (indium-tin oxide) с поверхностным сопротивлением 15 Ом/кв от производителя Xinyan Technology Ltd (Китай) (Рисунок 2.2).

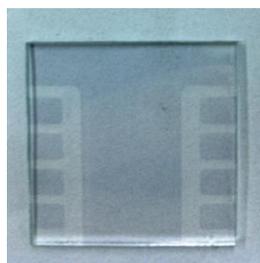


Рисунок 2.2. Стеклянная подложка с паттернированным ITO.

Активный слой

Для активного слоя в однокомпонентных ОСЭ и в качестве донорных материалов в гетеропереходных ОСЭ использовались звездообразные и

линейные Д-А сопряженные молекулы, которые были синтезированы и предоставлены группой д.х.н. С.А. Пономаренко в Институте синтетических полимерных материалов РАН (структурные формулы этих молекул представлены в соответствующих главах). В качестве акцепторных материалов в гетеропереходных ОСЭ использовались известные коммерчески доступные материалы PC₇₁BM, Y6, IDIC (Lumtec, Тайвань) (Рисунок 2.3).

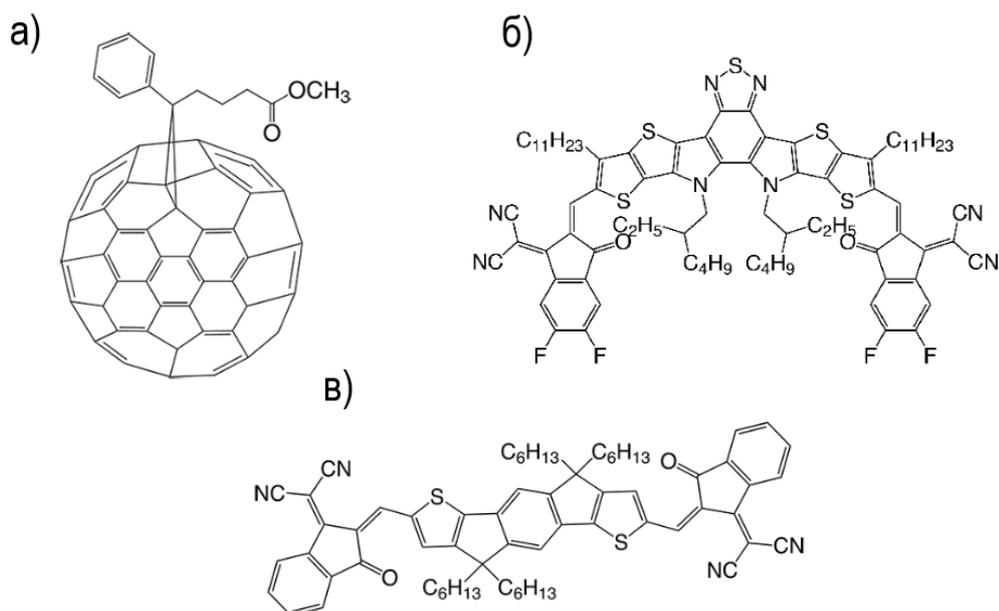


Рисунок 2.3. Структурные формулы PC₇₁BM (а), Y6 (б), IDIC (в).

Вспомогательные слои

Для дырочно-транспортного слоя использовались полимерный комплекс PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate) (CLEVIOS P VP AI 4083, Heraeus, Германия) (Рисунок 2.4а) в виде водной суспензии с концентрацией 15 г/л или оксид молибдена (MoO₃) (Sigma-Aldrich, США). Для электроно-транспортного слоя использовались производное перилендиимида (PDI) с концевыми NO-группами – PDINO (был синтезирован и предоставлен группой д.х.н. С.А. Пономаренко из Института синтетических полимерных материалов РАН) (Рисунок 2.4б) или оксид цинка (ZnO) (подробности ниже в п. 2.2).

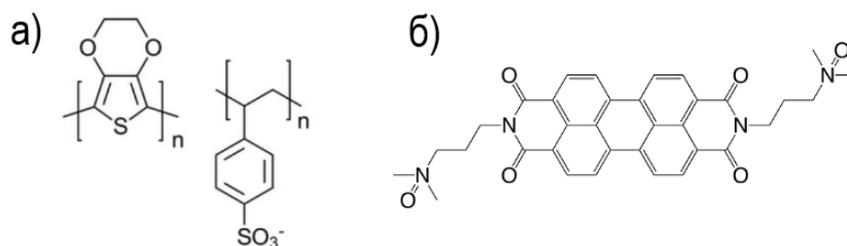


Рисунок 2.4. Структурные формулы PEDOT:PSS (а), PDINO (б).

Электроды

Для верхних электродов использовались металлы кальций (Ca), алюминий (Al), серебро (Ag) с чистотой не менее 99.99%.

2.2. Изготовление образцов ОСЭ

Процесс изготовления образцов ОСЭ начинался с приготовления растворов компонентов активного слоя. Для этого в чистую стеклянную вialу объемом 2 мл поочерёдно помещались навески сухих компонентов активного слоя, масса которых контролировалась аналитическими весами с точностью взвешивания 0.1 мг (Acculab ALC-80d4, США). После этого в вialу помещался якорь магнитной мешалки, и далее с помощью микропипетки производилось добавление растворителя в количестве, обеспечивающем нужную общую концентрацию компонентов. В качестве растворителя обычно использовались орто-дихлорбензол (о-ДХБ) для гетеропереходных фуллереновых ОСЭ и хлороформ для всех остальных ОСЭ. Раствор размещивался в плотно закрытой крышкой вialе на магнитной мешалке с подогревом в течение нескольких часов.

В общем, для изготовления ОСЭ обычно применялась следующая методика. Сначала стеклянные подложки, покрытые паттернированным слоем ИТО, последовательно очищались вручную с помощью соды (гидрокарбонат натрия) под проточной водой, в ультразвуковой ванне при температуре 70°C в растворе ПАВ (15 минут) и в изопропанолe (15 минут). После каждого этапа подложки ополаскивались дистиллированной водой и высушивались в потоке

азота. После этого подложки обрабатывались излучением ультрафиолетовой лампы (Photo Surface Processor PL16-110, Sen Lights Corporation, Япония, 15 мВт/см², 254 нм) в течение 15 минут. Затем на чистые подложки с ITO наносился дырочно-транспортный слой (PEDOT:PSS) для ОСЭ нормальной архитектуры или электроно-транспортный слой (ZnO) для ОСЭ инвертированной архитектуры. Далее наносился активный слой методом спинкоатинга или ножевым методом из раствора. В некоторых случаях после нанесения активный слой подвергался термическому отжигу в условиях инертной атмосферы или обработке в парах растворителя (детально нанесение активного слоя описывается в каждой главе). Затем на активный слой наносился электроно-транспортный слой (PDINO) для гетеропереходных нефуллереновых ОСЭ нормальной архитектуры или дырочно-транспортный слой (MoO₃) для ОСЭ инвертированной архитектуры. На гетеропереходные фуллереновые и однокомпонентные ОСЭ слой PDINO не наносился. Далее наносился металлический электрод (Ca(20нм)/Al(80нм) для однокомпонентных и гетеропереходных фуллереновых ОСЭ, Al для гетеропереходных нефуллереновых ОСЭ, Ag для ОСЭ инвертированной архитектуры) толщиной 100 нм методом термического вакуумного напыления на установке Univex 300, Leybold, Германия, встроенной в перчаточный бокс с инертной атмосферой ($H_2O < 0.1 \text{ млн}^{-1}$, $O_2 < 5 \text{ млн}^{-1}$). Напыление металлических электродов проводилось при остаточном давлении менее $5 \cdot 10^{-6}$ мбар (время откачки около 30 минут). Образцы с нанесённым активным слоем помещались в специальный держатель, расположенный на высоте около 10 см над испарителями металлов. В качестве испарителей применялись лодочки из вольфрама. Для напыления лодочки нагревались электрическим током так, чтобы скорость осаждения металла на образцы составляла 0.5–5 Å/с, что контролировалось кварцевым датчиком толщины. С помощью теневых масок на подложках формировались восемь круглых СЭ с диаметрами 2.2 мм, а также контактные площадки. На Рисунке 2.5 показана фотография нескольких готовых образцов ОСЭ.



Рисунок 2.5. Лабораторные образцы ОСЭ.

Слой PEDOT:PSS наносился методом спинкоатинга с помощью специальной установки (Spincoat G3-8, SCS, США): подложка помещалась на горизонтальный столик с вакуумной присоской, на неё капался раствор и столик с подложкой раскручивался до заданной скорости и вращался заданное время, пока не образуется плёнка. Водная суспензия PEDOT:PSS капалась на подложку через шприцевой фильтр с размером пор 0.2 мкм, подложка раскручивалась до 3000 об/мин и вращалась в течение 120 с. Полученная пленка частично удалялась (с областей, где слой PEDOT:PSS не нужен) ватной палочкой, смоченной водой. Далее пленка отжигалась на плитке при 140 °С в течение 15 минут. В результате получалась пленка толщиной 50 нм (по данным атомно-силовой микроскопии (АСМ)). Слой PDINO также наносился методом спинкоатинга. Раствор PDINO в изопропанолем с концентрацией 1 г/л капался на вращающуюся со скоростью 3000 об/мин подложку через шприцевой фильтр с размером пор 0.2 мкм, подложка вращалась в течение 60 с. Полученная пленка частично удалялась ватной палочкой, смоченной изопропанолом. В результате получалась пленка толщиной 5-10 нм (по данным АСМ).

Слой ZnO наносился на ITO золь-гель методом [88] из раствора 100 мг дигидрата ацетата цинка (Sigma-Aldrich, США) в смеси 1 мл 2-метоксиэтанола и 27 мкл моноэтаноламина. Данный раствор наносился ножевым методом с помощью оригинальной установки, реализующей данный метод: подложка помещалась на разогретый до заданной температуры (75°C) горизонтальный столик вплотную между такими же подложками (т.н. «стартовой» и «конечной»), столик с подложками пододвигался к ножу, закрепленному на заданной высоте (обычно 150-200 мкм) над подложками, в зазор между ножом

и стартовой подложкой капался раствор и столик с подложками двигался под ножом в поперечном направлении с заданной скоростью (3 мм/с) до остановки конечной подложки под ножом. Полученная пленка частично удалялась ватной палочкой, смоченной изопропанолом, далее пленка отжигалась на плитке при 140 °С в течение 25 минут. В результате получался слой ZnO толщиной 40 нм (по данным АСМ).

Слой MoO₃ толщиной 10 нм наносился методом термического вакуумного напыления аналогично металлам.

СЭ на основе перовскита для апробации спектральной методики были предоставлены группой к.х.н. П.А. Трошина из Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН, детали их изготовления описаны в работе [89].

2.3. Измерение вольт-амперных характеристик

Измерения ВАХ проводились в перчаточном боксе с инертной атмосферой ($H_2O < 0.1 \text{ млн}^{-1}$, $O_2 < 5 \text{ млн}^{-1}$). ВАХ СЭ измерялись с помощью источника-измерителя тока и напряжения (SourceMeter 2400, Keithley, США) при освещении через диафрагму диаметром 2 мм солнечным симулятором на основе ксеноновой лампы (Newport 67005, США), имитирующим спектр AM1.5G (100 мВт/см^2). Источник-измеритель тока и напряжения управлялся с помощью компьютера специальной программой, позволяющей снимать ВАХ в различных диапазонах напряжения с различным шагом в автоматизированном режиме. На Рисунке 2.6 показана схема измерения вольтамперных характеристик.

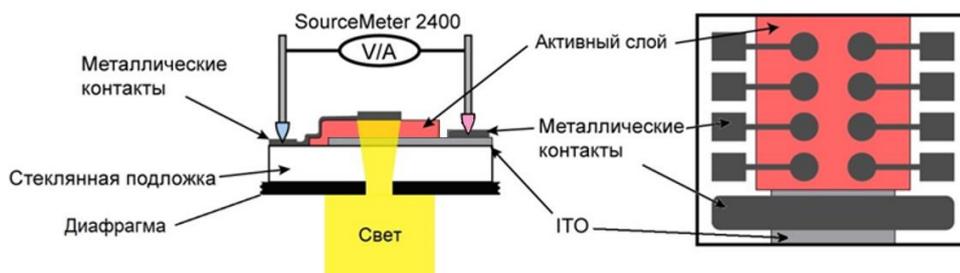


Рисунок 2.6. Схема измерения ВАХ СЭ.

Спектр мощности солнечного симулятора измерялся калиброванным волоконным спектрометром (S100, Solar Laser Systems, Беларусь), оснащенный самодельной оптической головкой, которая включала входную диафрагму, за которой свет рассеивался кварцевым молочным стеклом, пропускался через цветные фильтры и фокусировался собирающей линзой на вход волокна спектрометра. Цветные фильтры использовались для устранения высших порядков дифракции в спектрометре: BG40 и OG515 (Newport, США). Спектрометр был откалиброван по спектральной плотности мощности во Всероссийском научно-исследовательском институте оптико-физических измерений (ВНИИОФИ).

2.4. Измерение спектров внешней квантовой эффективности

Измерение спектров ВКЭ также проводились в условиях инертной атмосферы по схеме, аналогичной измерению ВАХ. Спектры измерялись с использованием источника света (LDLS EQ-99X, Energetiq, США), оснащенного монохроматором (CS130-USB-3-MC, Newport, США), измерителя мощности (S120UV, Thorlabs, США) и источника-измерителя тока и напряжения (SourceMeter 2400, Keithley, США). Чтобы избежать высших порядков дифракции, на выходе монохроматора использовались дополнительные фильтры KG3, GG400, OG550, RG850 (Newport, США) для спектральных диапазонов 350-500, 480-620, 600-920 и 900-1050 нм соответственно. Для определения ВКЭ сначала с помощью измерителя мощности записывался спектр падающего излучения на уровне диафрагмы (Рисунок 2.6), который затем пересчитывался в плотность потока фотонов. Затем на диафрагму помещался образец ОСЭ, и измерялась зависимость тока короткого замыкания от длины волны. После чего по Формуле 1.8 рассчитывался спектр ВКЭ. Монохроматор, измеритель мощности и источник-измеритель тока и напряжения управлялись с помощью компьютера специальной программой, позволяющей записывать спектры ВКЭ в

различных диапазонах длин волн с различным шагом в автоматизированном режиме.

2.5. Измерение подвижности носителей зарядов

Подвижность носителей заряда определялась методом тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ), в униполярных тонкопленочных устройствах нескольких разных толщин. Для достижения режима ТОПЗ требуется омический контакт между инжектирующим электродом и полупроводником. Структура униполярных дырочных устройств: ITO/PEDOT:PSS/активный слой/Ag, а структура униполярных электронных устройств: ITO/ZnO/активный слой/Ca. В обоих случаях были сформированы по восемь устройств на одной подложке. Униполярные устройства изготавливались аналогично ОСЭ (см. п.2.2). Хорошее соответствие между значениями подвижности зарядов, рассчитанными для устройств с различной толщиной активного слоя, является признаком адекватности использования модели ТОПЗ. Подвижности (μ) дырок и электронов были получены при аппроксимации ВАХ униполярных устройств моделью ТОПЗ. ВАХ измерялись с помощью источника-измерителя тока и напряжения (SourceMeter 2400, Keithley, США) в темноте. В соответствии с моделью ТОПЗ и с учетом последовательного ($R_{\text{пос}}$) и шунтирующего ($R_{\text{ш}}$) сопротивлений (в качестве параметров аппроксимации) темновые ВАХ аппроксимировались по следующему уравнению:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{(V - V_{\text{BI}} - JSR_{\text{пос}})^2}{d^3} + \frac{V - JSR_{\text{пос}}}{R_{\text{ш}}}, \quad (2.1)$$

где $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, ε – диэлектрическая проницаемость (принималась равной 3), d – толщина активного слоя (измерялась методом АСМ), V_{BI} – встроенное напряжение (параметр аппроксимации). Измеренные ВАХ строились в виде зависимости Jd^3 от $(V - V_{\text{BI}} - JSR_{\text{пос}})$ в двойном логарифмическом масштабе. При больших напряжениях (когда применима модель ТОПЗ) ВАХ должны стремиться к одной прямой, как это следует из

Формулы 2.1 (обычно второй член суммы пренебрежимо мал по сравнению с первым).

2.6. Измерение контактного угла

Измерения контактного угла смачивания проводились на установке (DataPhysics OCA 15EC, Германия) на пленках без верхних электродов с использованием капель деионизированной воды диаметром 2–3 мм.

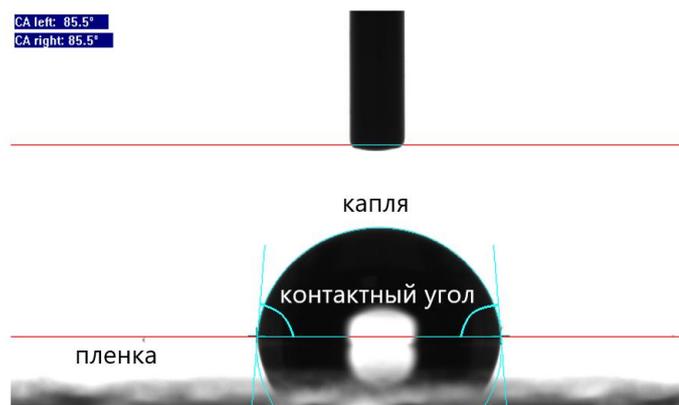


Рисунок 2.7. Пример измерения контактного угла смачивания.

2.7. Атомно-силовая микроскопия

Для изучения морфологии поверхности и измерения толщины активного слоя использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ) (NTEGRA SPECTRA, NT-MDT, Россия), работающий в полуконтактном режиме. Использовались зонды (XSC11, MikroMasch, Болгария) с радиусом кривизны острия 20 нм, резонансными частотами 250–465 кГц, жесткостью 17–90 Н/м. Для измерения толщины активного слоя он царапался иглой, затем сканировался профиль царапины (Рисунок 2.8).



Рисунок 2.8. Пример измерения толщины плёнки по профилю царапины.

2.8. Спектральная методика для точных измерений эффективности солнечных элементов

В данном разделе представлена оригинальная спектральная методика для точного измерения КПД СЭ в лабораторных условиях. Спектральная методика учитывает спектральную чувствительность тестируемого СЭ и спектр мощности солнечного симулятора, так что измерительная установка может быть настроена для СЭ любого типа (то есть с любым спектром поглощения). Кроме того, спектральная методика обеспечивает оценку точности полученного КПД. Спектральная методика была протестирована на СЭ, имеющих разную спектральную чувствительность – органических и перовскитных. Проведено сравнение полученных результатов с результатами, полученными методом с эталонным СЭ и методом на основе измерения спектральной чувствительности. Результаты, представленные в этом разделе опубликованы в работе [89].

2.8.1. Спектральная методика

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.

Рассмотрим каждый шаг более подробно. Во-первых, измеряется спектр фототока тестируемого СЭ $I(\lambda)$ как функция длины волны λ при освещении монохроматизированным светом с интенсивностью $E(\lambda)$. Спектральная чувствительность SR рассчитывается следующим образом:

$$SR(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{E(\lambda)A}, \quad (2.2)$$

где A – освещаемая площадь. SR связана с внешней квантовой эффективностью ВКЭ по Формуле 1.8. Предполагается, что форма кривой SR (ВКЭ) не зависит от мощности освещения. Это предположение, как правило, справедливо для различных типов СЭ. Чтобы обосновать это предположение, спектры ВКЭ одного из СЭ (на основе широкозонного полимера) [89] были измерены при дополнительном освещении (со смещением) и без него. Разница между ними в каждой точке составила менее 3–4%, что входит в погрешность измерения. Таким образом, измерение SR при смещении не требуется.

На втором этапе спектр солнечного симулятора измеряется с помощью калиброванного спектрометра (в абсолютных единицах), и рассчитывается спектр фототока $I_{ss}(\lambda)$ (Рисунок 2.9д), генерируемого тестируемым СЭ при освещении спектром солнечного симулятора $E_{ss}(\lambda)$ (Рисунок 2.9в):

$$I_{ss}(\lambda) = SR(\lambda)E_{ss}(\lambda). \quad (2.3)$$

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

$$I_{ss} = \int I_{ss}(\lambda)d\lambda = \int SR(\lambda)E_{ss}(\lambda)d\lambda. \quad (2.4)$$

Далее вычисляется фототок тестируемого СЭ I_{AM} (Рисунок 2.9г), генерируемый солнечным освещением (Рисунок 2.9а):

$$I_{AM} = \int SR(\lambda)E_{AM}(\lambda)d\lambda. \quad (2.5)$$

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

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 тока короткого замыкания, в противном случае – чрезмерно освещен, и будет получено завышенное значение тока короткого замыкания. 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 и фактора заполнения, которые влияют на КПД.

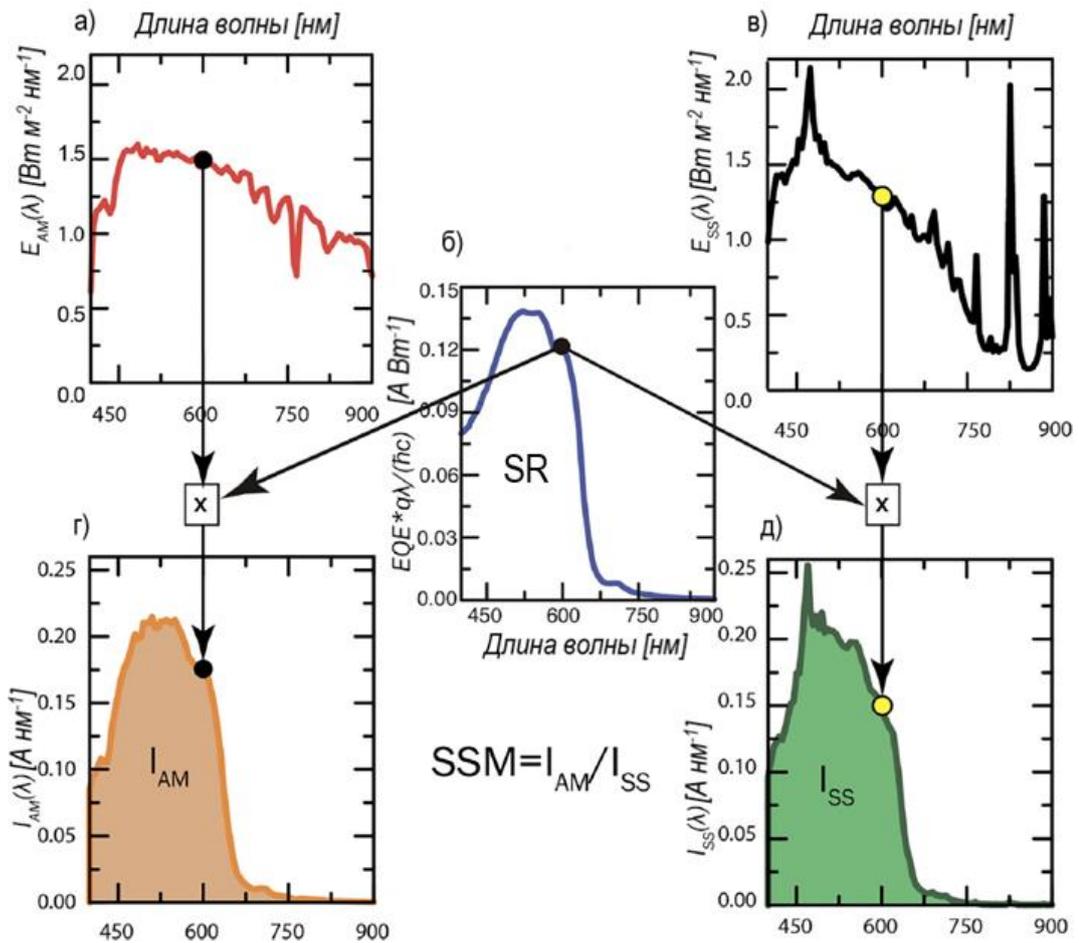


Рисунок 2.9. Спектры, необходимые для применения спектральной методики и расчета фактора спектрального несоответствия SSM : а) солнечный спектр

AM1.5G, б) спектр SR 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. Данные приведены для СЭ на основе широкозонного полимера [89].

В идеале SSM можно приблизить к единице, контролируя только интенсивность излучения солнечного симулятора, падающего на тестируемый СЭ. Однако на самом деле регулировка интенсивности излучения солнечного симулятора обычно сопровождается пространственными и спектральными изменениями освещенности тестируемого СЭ. Например, при настройке интенсивности излучения солнечного симулятора в области расположения тестируемого СЭ с помощью фокусировки/расфокусировки пучка симулятора или смещения СЭ внутри пучка спектр освещения, попадающего на СЭ, может изменяться из-за хроматических aberrаций. Этот эффект влияет на SSM , поэтому после такой настройки солнечного симулятора SSM следует пересчитать. В данной работе при реализации спектральной методики интенсивность излучения солнечного симулятора корректировалась путем фокусировки пучка симулятора для каждого тестируемого СЭ.

На заключительном этапе измеряется ВАХ тестируемого СЭ и вычисляется КПД, в котором учитывается небольшое отклонение SSM от единицы.

2.8.2. Апробация спектральной методики

На Рисунке 2.10а показаны спектры ВКЭ тестируемых СЭ и эталонного СЭ. Перовскитный СЭ (см. раздел 2.2) продемонстрировала самую высокую ВКЭ (около 70%) вплоть до 800 нм, а органический СЭ на основе звездообразной молекулы $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ [89] генерирует заряды при освещении до длины волны около 740 нм.

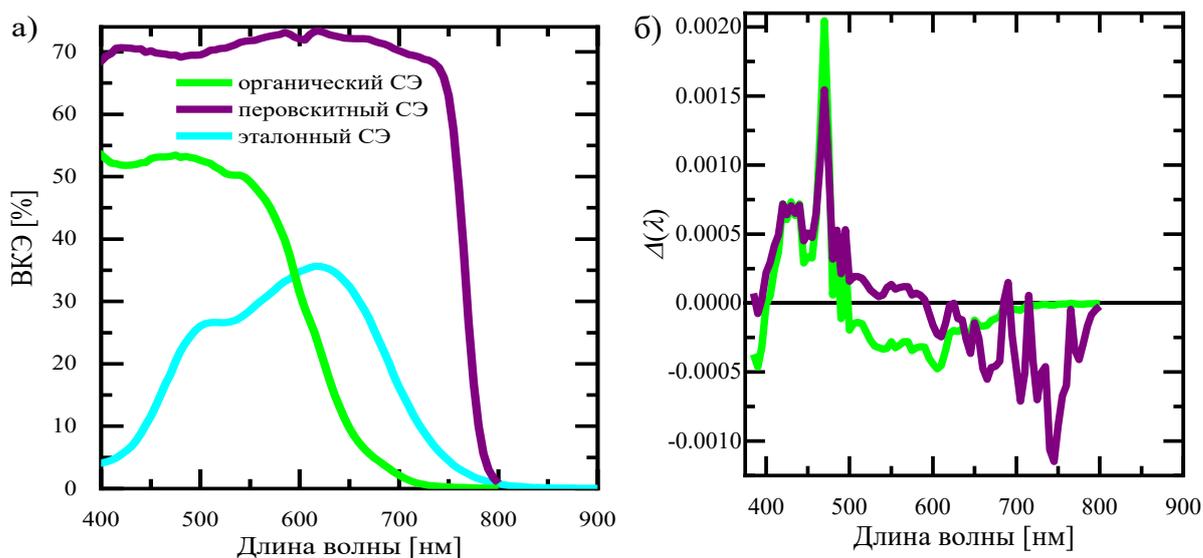


Рисунок 2.10. ВКЭ (а) и относительная разность между фототоками $\Delta(\lambda)$ при освещении солнечным симулятором и спектром AM1.5G (б) для тестируемых СЭ.

Протестированные СЭ показывают заметные различия в SR или ВКЭ по сравнению с эталонным СЭ. Для количественных оценок таких различий вводится параметр спектрального перекрытия SOP :

$$SOP_i = \int \min \left(\frac{EQE_i(\lambda')}{\int EQE_i(\lambda) d\lambda}, \frac{EQE_3(\lambda')}{\int EQE_3(\lambda) d\lambda} \right) d\lambda', \quad (2.6)$$

где: $EQE_i(\lambda)$ – ВКЭ тестируемого СЭ, $EQE_3(\lambda)$ – ВКЭ эталонного СЭ. В результате, $SOP=1$ соответствует полному совпадению, $SOP=0$ соответствует полному несовпадению. SOP составил 94% для органического СЭ и 66% для перовскитного СЭ (Таблица 2.1). В результате метод с эталонным СЭ может привести к ошибке измерения эффективности, которая будет оценена ниже.

Для оценки влияния неидеальности солнечного симулятора на фототок тестируемых СЭ были рассчитаны спектры фототока каждого тестируемого СЭ при освещении спектром AM1.5G – $I_{AM}(\lambda)$ и спектром солнечного симулятора – $I_{SS}(\lambda)$ (см. Рисунок 2.9г и 2.9д). Для каждого тестируемого СЭ освещенность регулировалась таким образом, чтобы интегральные значения фототока I_{AM} и I_{SS} были приблизительно равны, то есть SSM примерно равен единице (значения SSM приведены в Таблице 2.1). Рисунок 2.10б сравнивает относительные разности $\Delta(\lambda)$ между $I_{SS}(\lambda)$ и $I_{AM}(\lambda)$, рассчитанные как: $\Delta(\lambda) = I_{AM}(\lambda)/I_{AM} - I_{SS}(\lambda)/I_{SS}$. Интегральные разности $|\Delta| = \int |\Delta(\lambda)| d\lambda$ приведены в Таблице 2.1.

Большой пик на длине волны около 470 нм, наблюдаемый для всех тестируемых СЭ (Рисунок 2.10б), связан с пиком излучения ксеноновой лампы (Рисунок 2.9в). И органический, и перовскитный СЭ генерируют больше фототока в коротковолновом диапазоне (~400-500 и 400-590 нм соответственно) и меньше фототока в длинноволновом диапазоне (далее, чем ~500 и 590 нм соответственно). Таким образом, значения $|\Delta|$ находились в диапазоне 10–15%. В общем случае, чем шире спектр SR СЭ, тем больше $|\Delta|$. Эта зависимость объясняется тем, что данный СЭ “чувствует” спектральные отклонения излучения солнечного симулятора от спектра AM1.5G в пределах его диапазона спектральной чувствительности. Это, в свою очередь, может привести к более высокой уязвимости СЭ с широким спектром чувствительности к несоответствию спектров Солнца и симулятора.

На Рисунке 2.11 показаны ВАХ тестируемых СЭ при освещении солнечным симулятором, а в Таблице 2.1 приведены соответствующие фотоэлектрические параметры ($J_{кз}$, $V_{хх}$, ФЭ и КПД). Большие показатели у перовскитных СЭ.

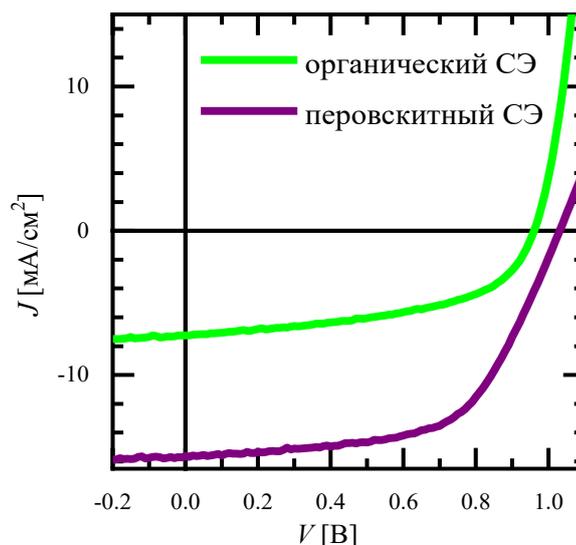


Рисунок 2.11. ВАХ тестируемых СЭ.

Были рассчитаны значения КПД в соответствии со спектральной методикой (КПД_С) и сравнены со значениями, которые были получены с помощью методики с эталонным СЭ (КПД_Э). Также были рассчитаны значения КПД из интегрирования *SR* СЭ, умноженных на спектр AM1.5G (КПД_{SR}). КПД_Э был рассчитан в соответствии с [74]. Для расчета КПД_{SR} $I_{кз}$ в формуле $\text{КПД} = \frac{I_{кз} V_{xx} \Phi_3}{EA}$ заменяется на I_{AM} , рассчитанный по Формуле 2.5.

Рисунок 2.12 сравнивает КПД_С, КПД_Э и КПД_{SR} тестируемых СЭ. Относительные различия между КПД_С и КПД_Э количественно определяются с помощью *M*-фактора (Таблица 2.1):

$$M = \frac{\int SR_3(\lambda) E_{AM}(\lambda) d\lambda \int SR(\lambda) E_{SS}(\lambda) d\lambda}{\int SR(\lambda) E_{AM}(\lambda) d\lambda \int SR_3(\lambda) E_{SS}(\lambda) d\lambda}. \quad (2.7)$$

Органический СЭ продемонстрировал КПД_С 3.6%. Метод с эталонным СЭ завышает КПД на 8%, и это связано с синим сдвигом красного края ВКЭ органического СЭ примерно на 70 нм по сравнению с эталонным СЭ (Рисунок 2.10а). Для перовскитного СЭ метод с эталонным СЭ недооценивает КПД из-за широкого спектра чувствительности перовскитного СЭ (Рисунок 2.10а).

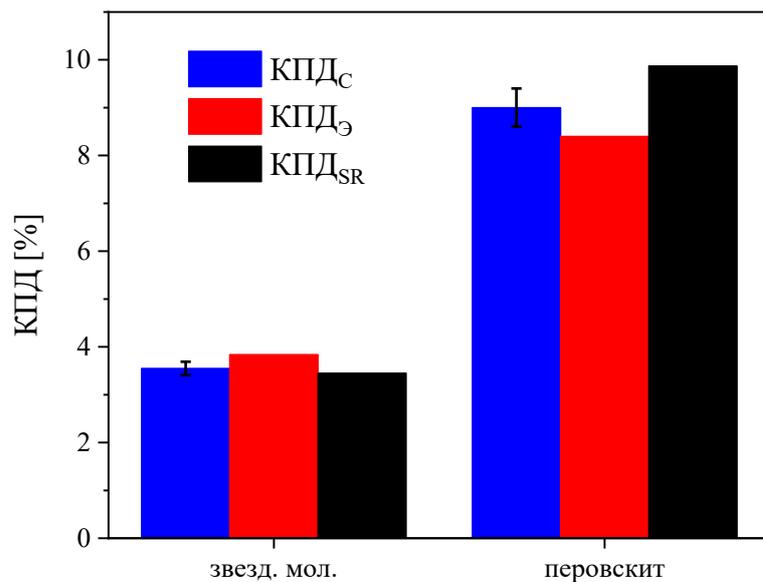


Рисунок 2.12. Значения КПД тестируемых СЭ в соответствии со спектральной методикой (КПД_C), методикой с эталонным СЭ (КПД_Э) и методикой, основанной на измерении *SR* (КПД_{SR}).

Как обсуждалось во введении, полная реализация методики на основе измерения *SR* является более сложной, чем спектральной методики, поскольку она требует измерений *SR* при различных интенсивностях дополнительного освещения (смещения), в то время как для спектральной методики достаточно только формы спектра *SR*, которая, как предполагается, не зависит от смещения. Кроме того, методика, основанная на измерении *SR*, чувствительна к ошибке измерения *SR*, которая непосредственно влияет на КПД_{SR}, но не влияет на КПД_C, поскольку абсолютных значений *SR* не требуется для спектральной методики. В упрощенной версии методики на основе измерения *SR* измерение зависимости *SR* от интенсивности пропускается. В результате такое упрощение приводит к снижению точности измерений: как следует из Рисунка 2.12, значения КПД_{SR} демонстрируют значительные отклонения от значений КПД_C. Для органического СЭ КПД_{SR} недооценивается. Для перовскитного СЭ наоборот: КПД_{SR} почти на 10% более высокий, чем КПД_C.

Таблица 2.1. Фотоэлектрические характеристики тестируемых СЭ, фактор спектрального несоответствия M , SSM , интегральная спектральная разность токов $|\Delta|$ и SOP .

Тестируемый СЭ	V_{xx} , В	$J_{кз}$, мА/см ²	$\Phi 3$, %	SSM	$ \Delta $, %	M	SOP
Органический	0.96	7.25	52	0.98	11.0	1.08	0.94
Перовскитный	1.03	15.6	60	0.94	14.4	0.94	0.66

2.8.3. Анализ погрешности измерений

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:

$$KPD = \frac{J_{кз} V_{xx} \Phi 3}{E} \cdot SSM, \quad (2.8)$$

Таким образом, погрешность измерения КПД возникает из-за ошибок в ВАХ и измерении SSM . Первый источник возможных ошибок оказывает незначительное влияние на окончательную оценку точности, поскольку ВАХ измеряются источником-измерителем с точностью 0.1%. Рассматривая второй источник, следует в первую очередь учитывать следующие основные источники ошибок: 1) погрешность измерения спектра солнечного симулятора; 2) пределы измерения и интегрирования спектра чувствительности; 3) погрешность измерения спектра чувствительности. Далее подробно обсудим каждый из них.

Точность измерения спектра солнечного симулятора оценивалась статистически. Для этого было проведено 10 тестовых измерений, в которых оптическая головка спектрометра номинально устанавливалась в одном и том

же положении. Полученное значение ошибки было рассчитано как стандартное отклонение, так что $\delta SSM_E = 0.9\%$.

В данной работе при реализации спектральной методики рабочий спектральный диапазон спектрометра был ограничен диапазоном 380–900 нм, устанавливающим пределы интегрирования спектров чувствительности. Соответствующая неточность в SSM была оценена для двух крайних случаев. В первом случае SR для длин волн 250–380 нм были аппроксимированы нулем, во втором — средним значением SR между 380 и 400 нм для каждого образца. Разница между этими двумя SSM была использована в качестве ошибки, $\delta SSM_\lambda = 1.6\%$.

Как упоминалось выше, спектральная методика не чувствительна к абсолютному значению SR и, следовательно, к абсолютной погрешности измерения SR . Однако возможное отклонение измеренной формы SR от истинной может привести к ошибке δSSM_S в результирующем SSM . Если в эксперименте измеряется некое отклоненное значение $SR + \delta SR$, то, следовательно, вместо истинного SSM вычисляется отклоненный $SSM' = SSM + \delta SSM_S$. Из определения SSM (2.4, 2.5) получается:

$$SSM' \int SR(\lambda) E_{SS}(\lambda) d\lambda + SSM' \int \delta SR(\lambda) E_{SS}(\lambda) d\lambda = \int SR(\lambda) E_{AM}(\lambda) d\lambda + \int \delta SR(\lambda) E_{AM}(\lambda) d\lambda. \quad (2.9)$$

Подставляя $SSM + \delta SSM_S$ вместо SSM' , пренебрегая членами второго порядка малости, приводя подобные члены и предполагая $SSM \approx 1$, получаем:

$$\frac{\delta SSM_S}{SSM} = \frac{1}{SSM} \frac{\int \delta SR(\lambda) (E_{AM}(\lambda) - E_{SS}(\lambda)) d\lambda}{\int SR(\lambda) E_{SS}(\lambda) d\lambda} \leq \Delta_S \Delta_E, \quad (2.10)$$

где Δ_S – измерительная погрешность прибора, используемого для измерения SR (кремниевого детектора), а Δ_E – максимальная спектральная разность между солнечным и симулированным спектрами. Δ_S при реализации методики достигала 10–15%, Δ_E не превышала 25% (стандарт для класса А). Поэтому погрешность измерения SR была оценена как $\delta SSM_S = 3–3.5\%$.

Предполагая, что все три ошибки (δSSM_λ , δSSM_E , δSSM_S) независимы, общая погрешность измерения КПД была рассчитана как:

$$\delta SSM = \sqrt{\delta SSM_\lambda^2 + \delta SSM_E^2 + \delta SSM_S^2}. \quad (2.11)$$

В данной работе при реализации спектральной методики погрешность расчета КПД составила 4%.

ГЛАВА 3. Гетеропереходные ОСЭ на основе звездообразных молекул нормальной и инвертированной архитектуры

В данной главе представлены результаты по выявлению оптимальной архитектуры (нормальной или инвертированной) ОСЭ на основе звездообразных молекул. Была исследована эффективность трех различных звездообразных молекул в качестве донорных материалов для ОСЭ. Данные молекулы основаны на трифениламиновом ядре и различаются сольбилизирующими группами и длиной олиготиофенового π -спейсера. Приведенные результаты опубликованы в работе [90].

3.1. Введение к главе 3

Звездообразные молекулы с донорным трифениламиновым ядром и акцепторными дициановинильными группами являются перспективными донорными материалами для органической фотовольтаики [91]. В течение последних нескольких лет для ОСЭ был синтезирован и изучен ряд звездообразных молекул с различными сольбилизирующими группами и различной длиной олиготиофеновых π -спейсеров [92–95]. Некоторые звездообразные молекулы могут образовывать колончатые мезофазы [96], которые могут быть использованы для управления морфологией объемных гетеропереходов. КПД выше 5% был зарегистрирован для ОСЭ на основе звездообразных молекул с нормальной архитектурой устройства, в которой электроды с высокой и низкой работой выхода находятся в нижней и верхней частях активного слоя соответственно [97]. С другой стороны, инвертированная архитектура устройства, в которой электрод с высокой работой выхода находится сверху, а электрод с низкой работой выхода – снизу активного слоя, обычно обеспечивает более высокую стабильность устройства на воздухе, что имеет решающее значение для практических применений [98–101]. При использовании нормальной или инвертированной архитектур ОСЭ их фотоэлектрические характеристики могут отличаться по нескольким причинам. Например, вертикальное разделение донорной и акцепторной фаз

может происходить в активном слое при образовании пленки [102]. Если донорная фаза сосредоточена в нижней (верхней) части активного слоя, то нормальная (инвертированная) архитектура более предпочтительна для эффективного сбора фотогенерированных зарядов. Кроме того, различные электродные и интерфейсные материалы, используемые в нормальных и инвертированных архитектурах, могут повлиять на КПД ОСЭ. Поэтому обе архитектуры заслуживают сравнения при изучении новых материалов для ОСЭ на основе объемного гетероперехода.

Для ОСЭ на основе $N(\text{Ph}-2\text{T}-\text{DCV}-\text{Et})_3$ (Рисунок 3.1, далее обозначается как М1) нормальная и инвертированная архитектуры сравнивались в предыдущей работе [103]. Эффективности были практически одинаковыми для обеих архитектур: около 3–4%. Также было обнаружено, что небольшие сольбилизирующие группы на концах ветвей звездообразных молекул полезны для фотоэлектрических характеристик, но приводят к ограниченной растворимости, в то время как объемные сольбилизирующие группы увеличивают растворимость, но ограничивают КПД [96]. Для достижения баланса между приемлемой растворимостью и высокими фотоэлектрическими характеристиками было предложено присоединить сольбилизирующие группы к внутренней части звездообразных молекул, в частности метоксигруппы к трифениламиново́му ядру [104]. Молекулы с метоксигруппами $N(\text{Ph}(\text{OMe})-2\text{T}-\text{DCV}-\text{Me})_3$ (Рисунок 3.1, далее обозначается как М2) были синтезированы и протестированы в гетеропереходных ОСЭ с нормальной архитектурой [104], но его эффективность не превзошла таковую у М1. Одной из возможных причин снижения эффективности М2 может быть неподходящее вертикальное разделение фаз М2 и PC_{71}BM в активном слое. Чтобы исследовать это, следует сравнить нормальную и инвертированную архитектуры. Стоит отметить, что метоксизамещение в трифениламиново́м ядре привело к приемлемой растворимости для звездообразных молекул и с более длинными олиготиофеновыми π -спейсерами и к способности

формировать колончатые мезофазы в пленках $N(\text{Ph}(\text{OMe})\text{-3T-DCV-Hex})_3$ (Рисунок 3.1, далее обозначается как M3) [96; 105]. В целом, последние достижения в области ОСЭ на основе звездообразных молекул, а также упомянутые морфологические неопределенности побуждают сравнивать нормальные и инвертированные архитектуры ОСЭ на основе M1-3:PC₇₁BM.

В данной главе сравниваются фотоэлектрические характеристики ОСЭ на основе трех звездообразных молекул, изображенных на Рисунке 3.1, с нормальными и инвертированными архитектурами. Было установлено, что КПД выше у ОСЭ с нормальной архитектурой, а также проведен анализ возможных причин более низкой эффективности ОСЭ с инвертированной архитектурой.

3.2. Результаты и обсуждение

Экспериментальные детали

На Рисунке 3.1 представлены структурные формулы исследованных звездообразных молекул, синтез которых описан в работах [93; 96]. Растворимость M1, M2 и M3 в ортодихлорбензоле составляет 8 г/л, 14 г/л и 15 г/л соответственно [96; 104; 105].

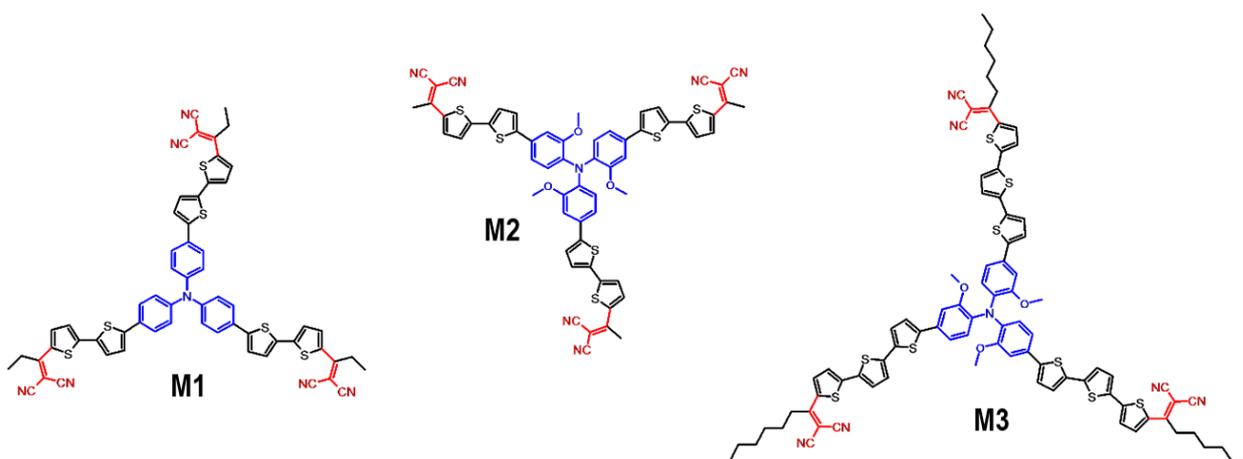


Рисунок 3.1. Структурные формулы исследуемых звездообразных молекул M1, M2, M3.

На Рисунке 3.2 схематично показаны архитектуры нормальных и инвертированных ОСЭ. Растворы смесей M1-3:PC₇₁BM (массовое

соотношение 1:2) в ортодихлорбензоле с общей концентрацией 27 г/л размешивались в течение ночи при 75°C перед нанесением. Активный слой наносился ножевым методом, что во всех случаях давало толщину 50-60 нм [90].

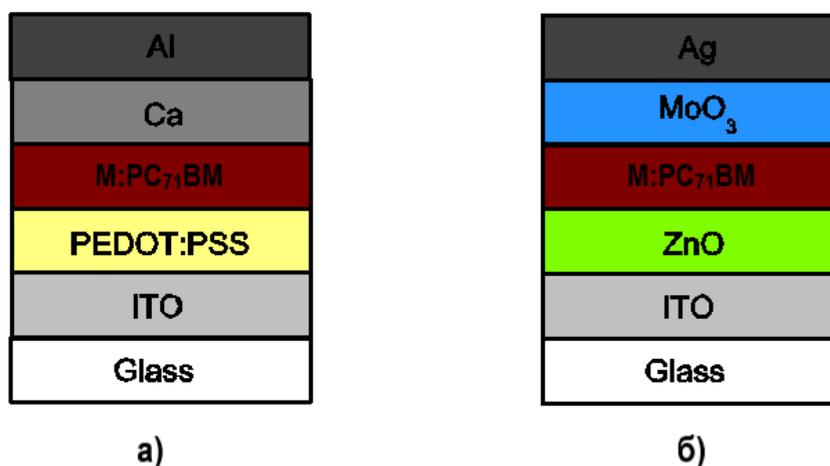


Рисунок 3.2. Нормальная (а) и инвертированная (б) архитектуры ОСЭ.

Результаты

На Рисунке 3.3 показаны ВАХ при освещении и в темноте для лучших ОСЭ с нормальной и инвертированной архитектурой для каждой звездообразной молекулы. На Рисунке 3.4 сравниваются максимальные и средние значения плотности тока короткого замыкания ($J_{кз}$), напряжения холостого хода ($V_{хх}$), фактора заполнения (ФЗ) и КПД. В Таблице 3.1 приведены численные значения максимальных фотоэлектрических параметров (численные значения средних фотоэлектрических параметров приведены в Таблице П3.1 Приложения А). Для М1 средний и максимальный $J_{кз}$ примерно на 10% выше в инвертированной архитектуре, по сравнению с нормальной, они практически одинаковы в обеих архитектурах для М2, а для М3 $J_{кз}$ выше в нормальной архитектуре. В то же время, остальные фотоэлектрические параметры ($V_{хх}$, ФЗ и КПД) выше в нормальной архитектуре. Ниже будут проанализированы возможные причины таких различий в фотоэлектрических характеристиках.

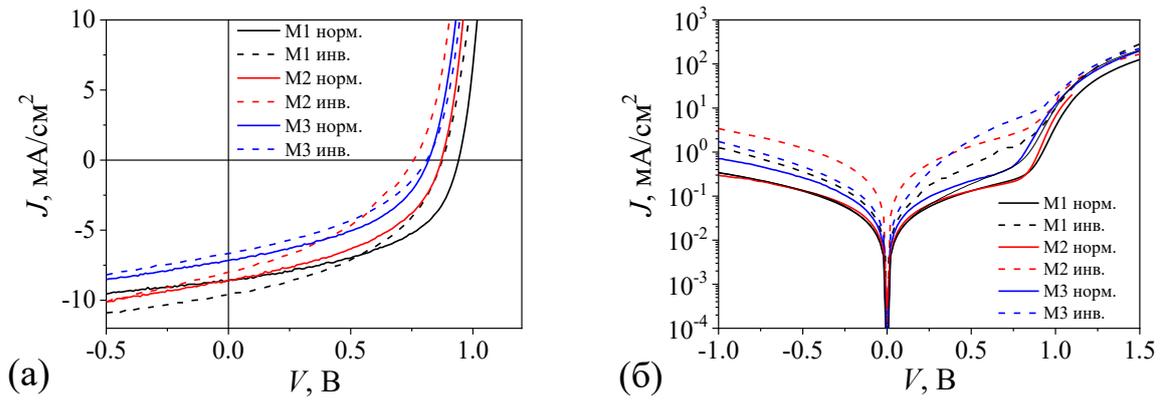
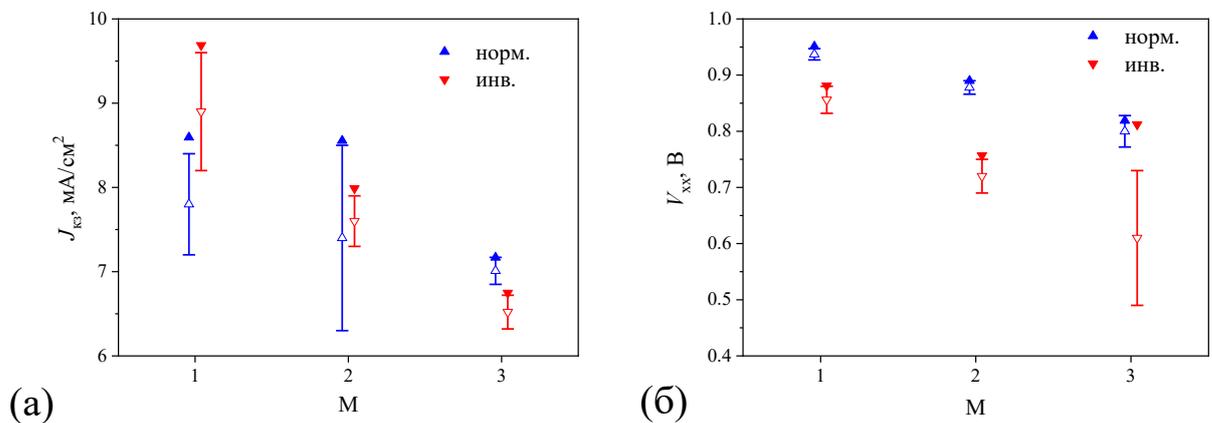


Рисунок 3.3. ВАХ лучших ОСЭ на основе М1-3:РС₇₁ВМ с нормальной и инвертированной архитектурами при освещении (а) и в темноте (б).

Таблица 3.1. Максимальные фотоэлектрические параметры и средние последовательное и шунтирующее сопротивления ОСЭ на основе М1-3:РС₇₁ВМ с нормальной и инвертированной архитектурами.

М	Архитектура	$J_{кз}$, мА/см ²	$V_{хх}$, В	ФЗ, %	КПД, %	$R_{пос}$, Ом	$R_{ш} \cdot S$, кОм·см ²
1	нормальная	8.59	0.942	49.5	4.01	24±6	4.3±1.2
	инвертированная	9.55	0.875	44.5	3.71	10±4	1.8±0.4
2	нормальная	8.56	0.871	45.1	3.36	23±6	4.1±1.7
	инвертированная	7.99	0.757	38.8	2.35	12±4	0.7±0.5
3	нормальная	7.17	0.819	44.5	2.61	20±7	2.5±0.5
	инвертированная	6.65	0.812	40.3	2.17	15±7	1.9±1.4



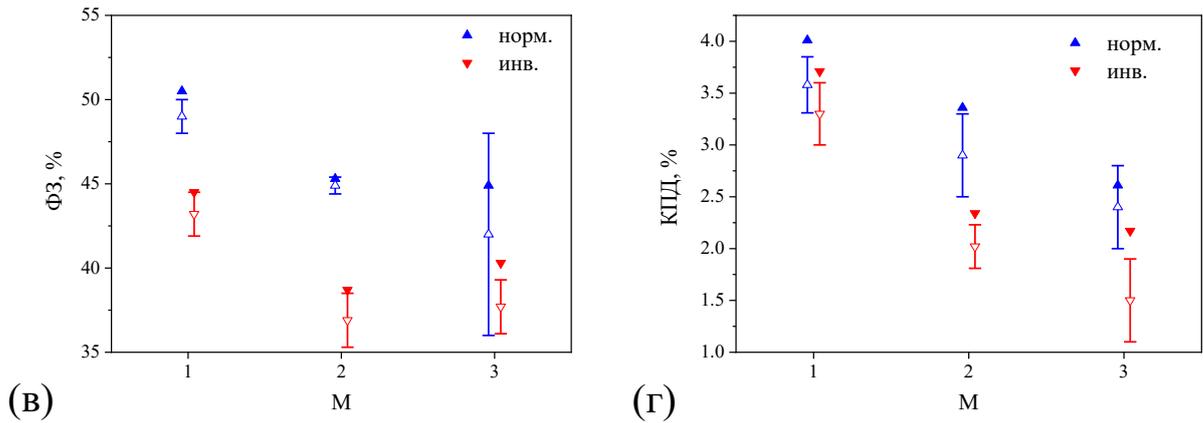


Рисунок 3.4. Максимальные (полные треугольники) и средние (пустые треугольники) $J_{кз}$ (а), $V_{хх}$ (б), ФЗ (в) и КПД (г) ОСЭ на основе М1-3:PC₇₁BM с нормальной и инвертированной архитектурами.

В Таблице 3.1 приведены средние значения последовательного сопротивления $R_{пос}$ и шунтирующего сопротивления $R_{ш}$, умноженного на площадь S , для ОСЭ на основе М1-3 с нормальной и инвертированной архитектурами. $R_{пос}$ и $R_{ш}$ были рассчитаны для нескольких устройств на основе линейной аппроксимации темновых ВАХ, представленных на Рисунке 3.3б, при высоких напряжениях и близких к нулю, соответственно. Более низкие $R_{пос}$ для инвертированной архитектуры могут быть отнесены к улучшенному контакту между анодом и активным слоем из-за лучшего выравнивания энергий ВЗМО М1-3 [103–105] с MoO₃ [106], по сравнению с PEDOT:PSS [107]. Более низкие шунтирующие сопротивления $R_{ш}$ для инвертированной архитектуры могут быть связаны с более низкой однородностью пленок активного слоя в результате их нанесения на более грубую поверхность ZnO [88] по сравнению с PEDOT:PSS. Низкие $R_{ш}$ в инвертированной архитектуре, особенно для М2, могут быть причиной более низких $V_{хх}$ и ФЗ. Для оценки влияния шунтирующих сопротивлений на фотоэлектрические параметры ток шунта $V/R_{ш}$ вычитался из ВАХ при освещении. На Рисунке 3.5 показаны фотоэлектрические параметры, рассчитанные на основе этих ВАХ. Хотя $V_{хх}$ и ФЗ увеличились для инвертированной архитектуры, они все еще ниже значений для нормальной архитектуры. Таким образом, приходим к выводу,

что низкие шунтирующие сопротивления не являются единственной причиной снижения V_{xx} и ФЗ для инвертированных ОСЭ на основе М1-3:РС₇₁ВМ.

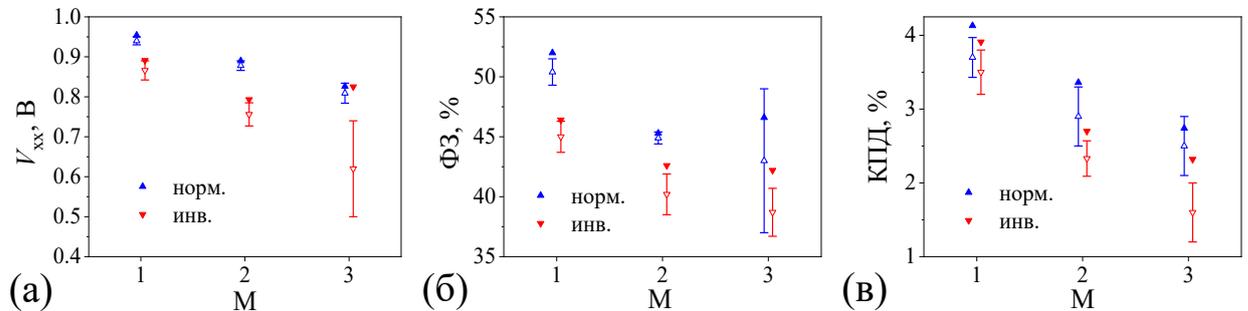


Рисунок 3.5. Максимальные (полные треугольники) и средние (пустые треугольники) V_{xx} (а), ФЗ (б) и КПД (в) ОСЭ на основе М1-3:РС₇₁ВМ с нормальной и инвертированной архитектурами после вычитания токов утечки $V/R_{ш}$.

Другой возможной причиной более низкой эффективности М1-3 в инвертированной архитектуре может быть недостаточно высокий уровень Ферми электроно-инжектирующего электрода (ZnO), который составляет около -4.4 эВ по сравнению с -2.7 эВ для кальция, используемого в нормальной архитектуре. Это может привести к снижению разности энергий между дырочными и электронными квазиуровнями Ферми, что приводит к снижению V_{xx} и ФЗ.

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. Чтобы оценить, вызваны ли различия в $J_{кз}$ в нормальной и инвертированной архитектурах 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.

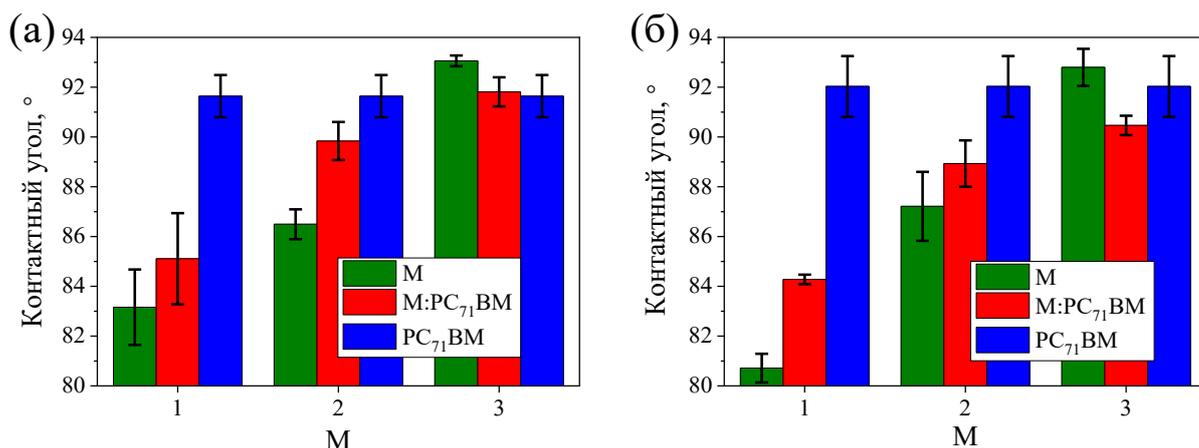


Рисунок 3.6. Контактные углы смачивания деионизированной водой поверхностей пленок М1-3, PC₇₁BM и пленок смеси М1-3:PC₇₁BM. Пленки были нанесены на PEDOT:PSS (а) и на ITO (б).

На Рисунке 3.6 приведены результаты измерения контактного угла смачивания поверхностей пленок чистых М1-3, PC₇₁BM и их смесей (численные данные представлены в Таблице П3.2 Приложения А). Поскольку вертикальное разделение фаз может зависеть от смачивающих свойств поверхности подслоя, на который нанесен активный слой, пленки были нанесены на два разных подслоя: полимерный (PEDOT:PSS) и металлооксидный (ITO). Первый используется в устройствах с нормальной архитектурой, а свойства смачивания второго предполагаются аналогичными ZnO, используемого в инвертированных устройствах. На слоях чистых М1-3 контактный угол систематически увеличивается с увеличением числа единиц СН в алкильных и алкоксильных группах в структуре молекул независимо от подслоя. Это, по-видимому, отражает тенденцию алкильных и алкоксильных групп оставаться на поверхности пленки, чтобы уменьшить ее поверхностную энергию.

Контактные углы смачивания пленок смеси М1:PC₇₁BM, нанесенных на оба подслоя, близки к углам смачивания пленок чистого М1 (Рисунок 3.6). Это указывает на то, что, несмотря на вдвое более высокое содержание PC₇₁BM, содержание донора выше в верхней части активного слоя, и, следовательно, можно предположить, что инвертированная архитектура устройства больше

подходит для данной смеси. Это соответствует более высоким значениям $J_{кз}$, измеренным для инвертированных ОСЭ по сравнению с нормальными (Рисунок 3.4а). Контактные углы смачивания пленок смеси М2:РС₇₁ВМ, нанесенных на оба подслоя, находятся между углами смачивания пленок чистых М2 и РС₇₁ВМ. Предполагая аналогичное соотношение донор:акцептор на поверхности и в объеме пленки, для этой смеси не ожидается значительного вертикального разделения фаз. Это согласуется с полученными фотоэлектрическими данными, которые показывают, что $J_{кз}$ практически одинаковы для М2:РС₇₁ВМ в обеих архитектурах (Рисунок 3.4а). Для чистых пленок М3 и РС₇₁ВМ контактные углы близки для обоих подслоев (Рисунок 3.6). Однако контактный угол смеси М3:РС₇₁ВМ ближе к контактному углу чистой пленки РС₇₁ВМ. Таким образом, можно сделать вывод, что на поверхности активного слоя находится больше РС₇₁ВМ, и, следовательно, можно предположить, что для этой смеси более предпочтительна нормальная архитектура устройства. Это согласуется с более высоким $J_{кз}$ для ОСЭ на основе М3:РС₇₁ВМ с нормальной архитектурой (Рисунок 3.4а).

Изображения, полученные методом атомно-силовой микроскопии, поверхности чистых пленок М1-3, РС₇₁ВМ и пленок смесей М1-3:РС₇₁ВМ (Рисунок П3.1 Приложения А) показывают, что морфология смеси – промежуточная между морфологиями чистых М1-3 и РС₇₁ВМ. Как показано на Рисунке 3.7, шероховатость RMS пленок смесей М1:РС₇₁ВМ и М2:РС₇₁ВМ находится между шероховатостями пленок чистых компонентов, в то время как RMS пленки смеси М3:РС₇₁ВМ очень близка к шероховатости пленки РС₇₁ВМ. Можно предположить, что это является результатом более высокого содержания РС₇₁ВМ у поверхности, что соответствует приведенным выше данным измерения контактных углов смачивания и фотоэлектрических параметров.

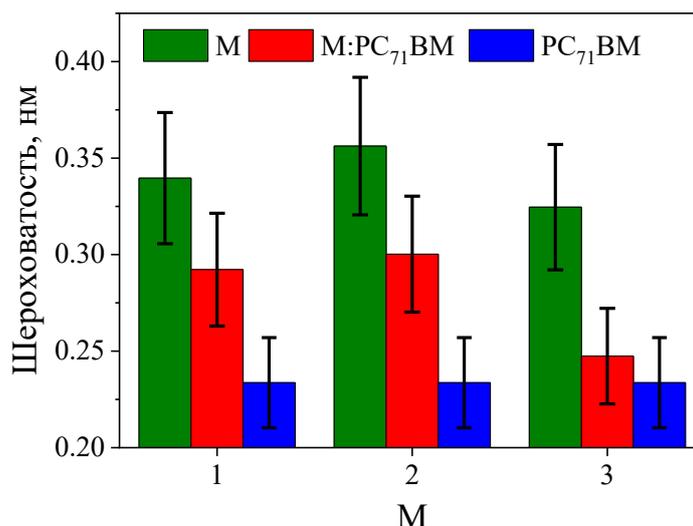


Рисунок 3.7. Шероховатость RMS поверхностей пленок М1-3, PC₇₁BM и М1-3:PC₇₁BM.

Предполагается, что противоположные различия в $J_{кз}$ для нормальной и инвертированной архитектур устройств ОСЭ на основе М1 и М3 ($J_{кз}$ больше у ОСЭ с инвертированной архитектурой для М1 и меньше – для М3) могут быть связаны с противоположными вертикальными фазовыми разделениями компонентов активного слоя (в пленке М1:PC₇₁BM на поверхности преобладает донор, а в пленке М3:PC₇₁BM – акцептор). Это согласуется с последовательными сопротивлениями (Таблица 3.1), которые в ряду М1-М2-М3 демонстрируют слабую тенденцию к снижению для нормальных и увеличению для инвертированных устройств, поскольку вертикальное разделение фаз приводит к различным областям контакта донора и акцептора с электродами. Тем не менее, наблюдаемые различия в $J_{кз}$ могут быть вызваны и другими причинами, например различиями в поверхностной рекомбинации на контактах с электродами и в эффектах оптического резонатора, образуемого электродами СЭ и функциональными слоями между ними. Более глубокий анализ этих причин заслуживает отдельного исследования.

3.3. Основные результаты и выводы главы 3

Проведено сравнение 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 напряжений холостого хода и факторов заполнения. Предполагается, что последние ниже в ОСЭ с инвертированной архитектурой отчасти из-за низких шунтирующих сопротивлений. Был проведен анализ для выяснения возможного влияния вертикального фазового разделения в активном слое на эффективность устройств. Результаты измерений контактного угла смачивания и атомно-силовой микроскопии для различных активных слоев M1-3:PC₇₁BM коррелируют с различными токами короткого замыкания, полученными в устройствах с нормальной и инвертированной архитектурами. В частности, уменьшение числа алкильных и алкоксильных групп в молекулярной структуре в серии M3-M2-M1 увеличивает соотношение M:PC₇₁BM у поверхности активного слоя, указывая на то, что инвертированная архитектура является предпочтительной для M1. Предполагается, что наблюдаемые корреляции могут быть связаны с вертикальным разделением фаз донора и акцептора в активном слое.

ГЛАВА 4. Фотогенерация и рекомбинация зарядов в однокомпонентных ОСЭ на основе звездообразных молекул

Данная глава посвящена однокомпонентным ОСЭ на основе звездообразных Д-А сопряженных молекул и выявлению механизмов фотогенерации и рекомбинации зарядов в таких ОСЭ. Эффективность однокомпонентных ОСЭ все еще низкая, причины низкой эффективности и способы ее повышения остаются малоизученными. Поэтому более глубокое изучение процессов, происходящих при работе однокомпонентных ОСЭ, является актуальной задачей. Для изучения механизмов фотогенерации и рекомбинации зарядов в однокомпонентных ОСЭ были изготовлены образцы ОСЭ на основе звездообразных сопряженных Д-А молекул с трифениламиноновым ($N-Ph_3$) донорным фрагментом и алкил- или фенилдициановинильным (DCV-R) акцепторным фрагментом с общей формулой $N(Ph-nT-DCV-R)_3$, где nT означает n-олиготиофен. Результаты, представленные в этой главе опубликованы в работе [108].

4.1. Введение к главе 4

Высокоэффективные ОСЭ основаны на смеси донорного и акцепторного материалов, то есть объемном гетеропереходе, который обеспечивает интерфейсы большой площади между донорными и акцепторными компонентами, что приводит к эффективной диссоциации экситонов и высокой эффективности ОСЭ. Однако, управлять морфологией объемного гетероперехода очень сложно, как уже обсуждалось в Главе 1. Поэтому однокомпонентные ОСЭ на основе Д-А молекул, которые содержат донорные и акцепторные группы внутри одной и той же молекулы, представляют большой интерес.

Хотя эффективность однокомпонентных ОСЭ все еще довольно низка по сравнению с устройствами на основе объемного гетероперехода, в последние годы они привлекли большое внимание в профессиональном сообществе [23]. Однокомпонентные ОСЭ на основе сопряженных Д-А малых

молекул являются самым простым и удобным объектом для систематического изучения влияния молекулярной структуры на генерацию и рекомбинацию зарядов и характеристики устройства. Такие материалы, построенные из сопряженных донорных и акцепторных блоков, на основе трифениламинового ($N\text{-Ph}_3$) донорного ядра и периферических дициановинильных (DCV) акцепторных групп, впервые были описаны в работе [109]. Однокомпонентные ОСЭ на основе $N(\text{Ph-T-DCV})_3$ показали КПД 0.40% [110]. С помощью сверхбыстрой спектроскопии поглощения была зарегистрирована эффективная фотогенерация зарядов в тонких пленках сопряженных Д-А молекул со структурой $N(\text{Ph-nT-DCV-R})_3$ (Рисунок 4.1а) даже без внешнего акцептора [11; 111]. Значит можно ожидать эффективную работу молекул с подобной структурой в однокомпонентных ОСЭ. Такие молекулы были всесторонне изучены ранее в ОСЭ на основе объемного гетероперехода [93–96; 112], но не в однокомпонентных ОСЭ.

В данной главе исследован потенциал звездообразных сопряженных Д-А молекул с трифениламином в качестве донора и алкил- или фенилдициановинилом в качестве акцептора, связанных друг с другом через сопряженный олиготиофеновый π -спейсер, с общей формулой $N(\text{Ph-nT-DCV-R})_3$ для использования в однокомпонентных ОСЭ. Для однокомпонентных ОСЭ на основе $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$, демонстрирующих самые высокие КПД и ВКЭ, были изучены процессы генерации, рекомбинации и транспорта зарядов, что позволило сделать следующий вывод: эффективность однокомпонентных ОСЭ ограничена полевой генерацией зарядов.

4.2. Результаты и обсуждение

Экспериментальные детали

На Рисунке 4.1а показана химическая структура исследуемых молекул. Синтез, оптические, электрохимические, термические свойства $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$, $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$, $N(\text{Ph-3T-DCV-Hex})_3$ были описаны ранее [93; 95; 112]. Синтез и характеристика $N(\text{Ph-3T-DCV-Ph})_3$ описаны в [108]. На Рисунке

4.1б схематично представлена структура однокомпонентного ОСЭ. Активный слой наносился ножевым методом из раствора $N(\text{Ph-nT-DCV-R})_3$ в хлороформе (скорость движения лезвия 15 мм/с, температура столика 50 °С). Толщина активного слоя варьировалась путем изменения концентрации раствора в диапазоне 4-20 г/л.

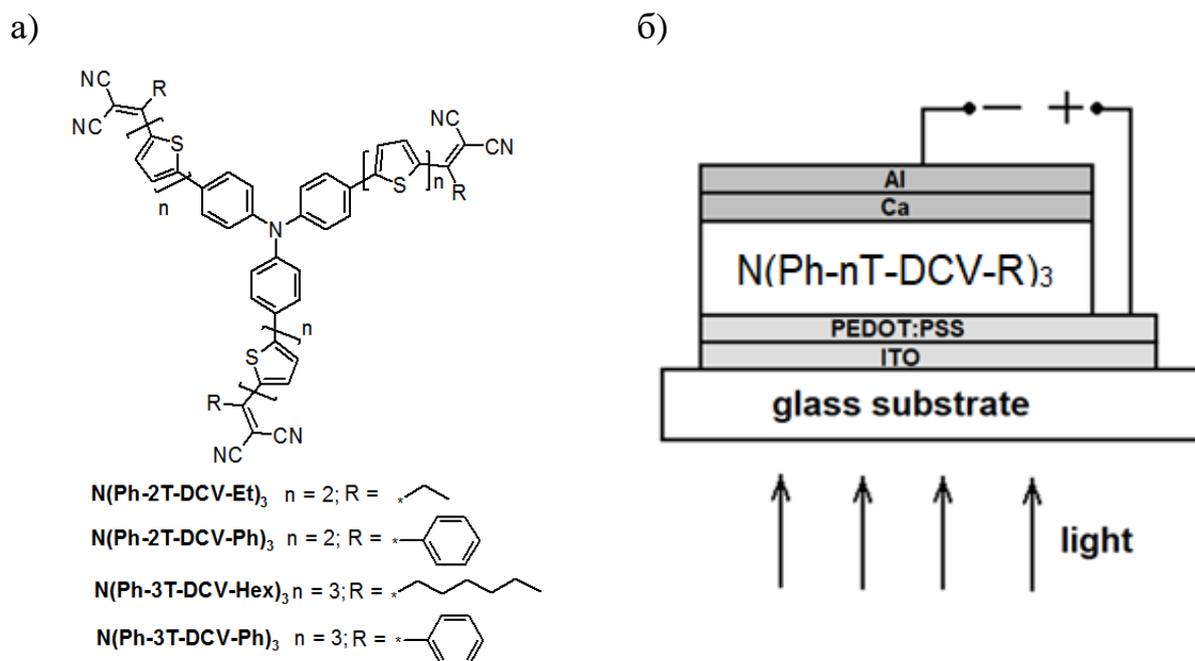


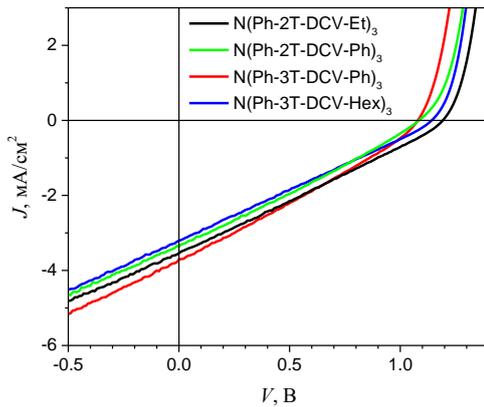
Рисунок 4.1. (а) Общая химическая структура $N(\text{Ph-nT-DCV-R})_3$ и (б) структура однокомпонентного ОСЭ.

Для получения интенсивностных зависимостей фотоэлектрических параметров были измерены ВАХ при монохроматическом освещении с использованием лазера, работающего на длине волны 532 нм, интенсивность освещения менялась в диапазоне 0.1–700 мВт/см² с помощью набора нейтральных светофильтров.

Результаты

На Рисунке 4.2 представлены ВАХ и спектры ВКЭ лучших образцов однокомпонентных ОСЭ, в Таблице 4.1 приведены соответствующие фотоэлектрические характеристики (средние значения фотоэлектрических характеристик приведены в Таблице П4.1 Приложения Б).

а)



б)

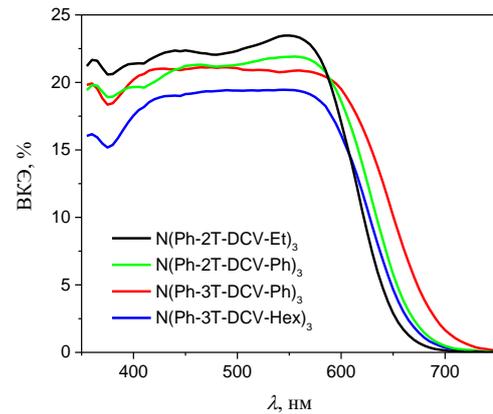


Рисунок 4.2. (а) ВАХ однокомпонентных ОСЭ на основе $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$, $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$, $N(\text{Ph-3T-DCV-Ph})_3$ и $N(\text{Ph-3T-DCV-Hex})_3$ при освещении (100 мВт/см^2 , спектр AM1.5G), (б) соответствующие спектры ВКЭ ОСЭ.

Таблица 4.1. Фотоэлектрические характеристики однокомпонентных ОСЭ на основе $N(\text{Ph-nT-DCV-R})_3$ при освещении (100 мВт/см^2 , спектр AM1.5G), максимальная ВКЭ и потери в напряжении ($E_g^{\text{opt}}/q - V_{\text{xx}}$), где E_g^{opt} оптическая ширина запрещенной зоны, оцененная по краю поглощения в тонкой пленке.

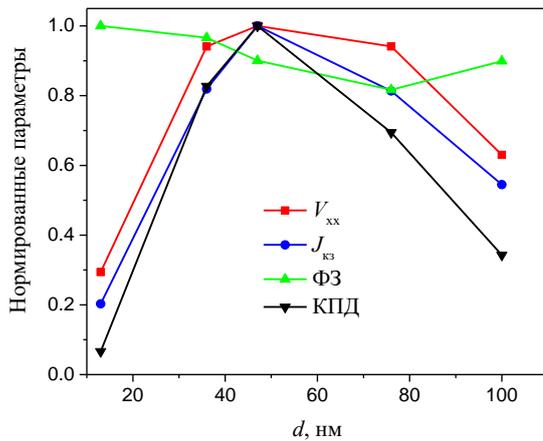
Материал активного слоя	$J_{\text{кз}}$, мА/см^2	V_{xx} , В	ФЗ, %	КПД, %	ВКЭ, %	E_g^{opt} , эВ [108]	$E_g^{\text{opt}}/q - V_{\text{xx}}$, В
$N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$	3.54	1.19	26.8	1.13	23.5	1.83	0.64
$N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$	3.36	1.08	27.5	1.00	21.9	1.86	0.78
$N(\text{Ph-3T-DCV-Ph})_3$	3.71	1.08	28.3	1.13	21.1	1.80	0.72
$N(\text{Ph-3T-DCV-Hex})_3$	3.21	1.14	26.0	0.95	19.5	1.83	0.69

Однокомпонентные ОСЭ на основе $N(\text{Ph-nT-DCV-R})_3$ показали очень высокие значения V_{xx} (1.1–1.2 В), которые являются одними из самых высоких для однокомпонентных ОСЭ [23]. Чтобы проверить влияние работы выхода верхнего электрода на V_{xx} , были изготовлены однокомпонентные ОСЭ на основе $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ без слоя Са (работа выхода 2.7 эВ), то есть только со слоем Al (работа выхода 4.2 эВ) в качестве электрода с низкой работой выхода. Однокомпонентные ОСЭ с алюминиевым катодом показали

значительно меньшее значение $V_{xx} = 0.66$ В (соответствующая ВАХ представлена на Рисунке П4.1 Приложения Б), по сравнению с кальциевым катодом (Таблица 4.1). Это значение V_{xx} близко к тому (0.76 В), о котором сообщалось ранее для структурно аналогичной молекулы $N(\text{Ph-T-DCV})_3$ [110]. Этот эффект электрода вполне ожидаем, поскольку Ферми-уровень Al существенно ниже (-4.2 эВ), чем расчетная энергия низшей свободной молекулярной орбитали $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ (-3.4 эВ, [94]). Потери в напряжении, то есть разница $E_g^{\text{opt}}/q - V_{xx}$, составили 0.64 В для однокомпонентных ОСЭ на основе $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ с кальциевым электродом, и они сопоставимы с потерями в напряжении для лучших ОСЭ на основе объемного гетероперехода [7; 113; 114]. Потери в напряжении для других однокомпонентных ОСЭ варьировались в пределах ~ 0.1 эВ (Таблица 4.1). Однокомпонентные ОСЭ на основе молекул с простейшей химической структурой ($N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$) продемонстрировали лучшие КПД и ВКЭ, и поэтому они были исследованы более подробно.

Было установлено, что оптимальная толщина активного слоя для однокомпонентных ОСЭ составляет 50 нм (результаты оптимизации толщины представлены на Рисунке 4.3а). Пленки $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ являются аморфными, как следует из рентгеноструктурных измерений и данных дифференциальной сканирующей калориметрии [96]. Описанная ранее аморфная структура пленок $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ согласуется с ее поверхностью, исследованной методом АСМ, показавшем ее гладкую поверхность со среднеквадратичной шероховатостью 0.34 нм без каких-либо существенных структурных особенностей (Рисунок 4.3б).

а)



б)

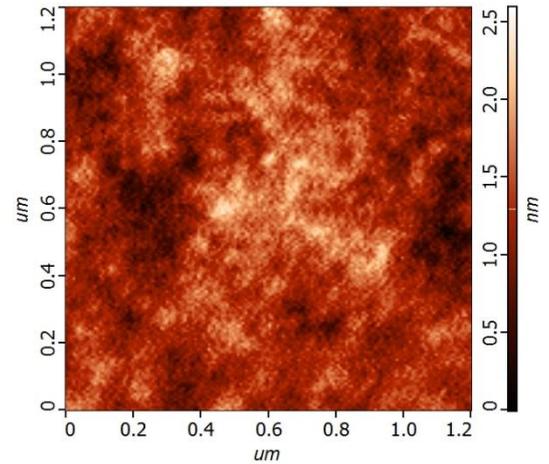


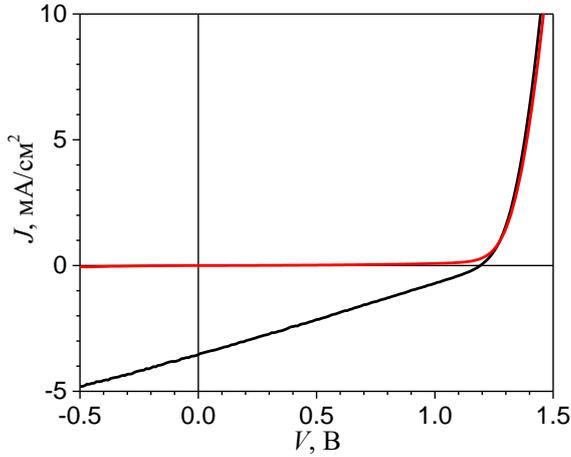
Рисунок 4.3. (а) Зависимость нормированных фотоэлектрических характеристик однокомпонентных ОСЭ на основе $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ от толщины активного слоя, (б) Морфология поверхности (скан АСМ) пленки $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$, $\text{RMS} = 0.34$ нм.

Поскольку активный слой ОСЭ состоит только из одного материала, его дырочная и электронная подвижности должны быть сопоставимы, чтобы обеспечить сбалансированный транспорт фотогенерированных зарядов до электродов устройства после диссоциации экситонов в объеме активного слоя. Установлено, что подвижности дырок и электронов в пленках $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ составляют: $\mu_h = (3.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и $\mu_e = (3.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ (ВАХ униполярных дырочных и электронных устройств представлены на Рисунке П4.2 и Рисунке П4.3 Приложения Б). Таким образом, подвижности дырок и электронов одинаковы в пределах точности измерения, это позволит избежать эффектов пространственного заряда в однокомпонентных ОСЭ.

На Рисунке 4.4а показаны типичные ВАХ однокомпонентных ОСЭ на основе $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$, измеренные при освещении солнечным симулятором и в темноте. На Рисунке 4.4б показан фототок, полученный из этих ВАХ и представленный как функция внутреннего электрического поля (F). Фототок 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 фототок равен нулю.

а)



б)

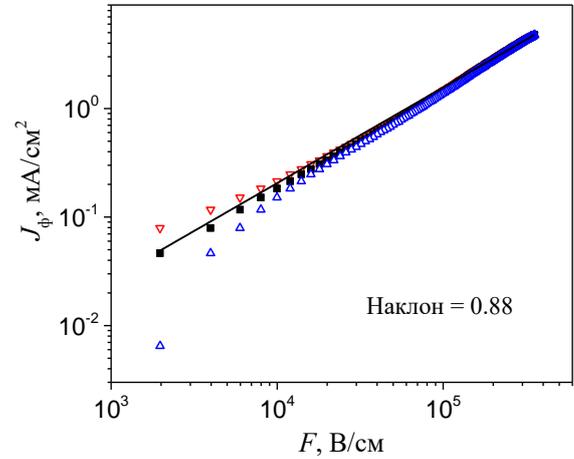


Рисунок 4.4. (а) ВАХ однокомпонентного ОСЭ на основе $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ при освещении (100 мВт/см^2 , спектр AM1.5G) (черная кривая) и в темноте (красная кривая), и (б) фототок, перестроенный как функция внутреннего поля (квадраты для $V_{BI}=1.27 \text{ В}$, красные треугольники для $V_{BI}-\delta V$, синие треугольники для $V_{BI}+\delta V$, $\delta V=10 \text{ мВ}$) и линейная аппроксимация (сплошная линия) для больших полей ($F \gg 2.7 \cdot 10^4 \text{ В/см}$) с соответствующим наклоном (Формула 4.3).

Плотность фототока не насыщается при отрицательных напряжениях (Рисунок 4.4а), что указывает на сильную зависимость эффективности фотогенерации зарядов от электрического поля. Это объясняет низкий ФЭ ($\sim 25\%$). Фототок практически линейно увеличивается с ростом внутреннего электрического поля (Рисунок 4.4б) в полном соответствии с моделью Онзагера в пределе низких электрических полей [24; 60].

Выход диссоциации зарядовой пары в соответствии с моделью Онзагера определяется по Формуле 1.2. В Формуле 1.2 принято $\varepsilon = 3$, $T = 295 \text{ К}$. Тогда фототок как функцию внутреннего поля можно рассчитать так:

$$J_{\phi}(F) = J_{\max} \varphi(F), \quad (4.1)$$

где J_{\max} – теоретически максимальный ток, рассчитанный из поглощения пленки, $A(\lambda)$ (Рисунок 4.5): $J_{\max} = \frac{q}{hc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda)A(\lambda)\lambda d\lambda = 9.62 \text{ мА/см}^2$ ($\lambda_1 = 350 \text{ нм}$, $\lambda_2 = 700 \text{ нм}$), где $I(\lambda)$ – AM1.5G спектр.

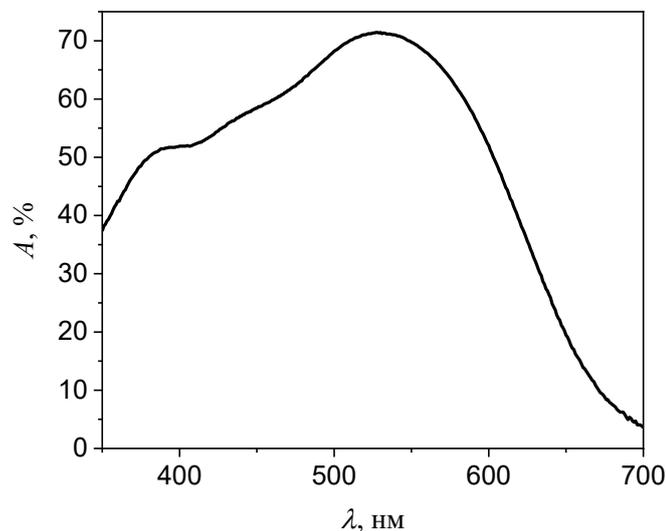


Рисунок 4.5. Поглощение, $A(\lambda)$, пленки $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ толщиной $55 \pm 5 \text{ нм}$ [108]. Пленка наносилась аналогично нанесению активного слоя ОСЭ (см. Главу 2).

Так как пленка $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ аморфная, среднее значение $\cos \theta$ было принято равным нулю. Таким образом, имеем из Формул 1.2 и 4.1:

$$J_{\phi}(F) = J_{\max} e^{-\frac{r_c}{r_0}} \left(1 + \frac{F}{F_0} \right). \quad (4.2)$$

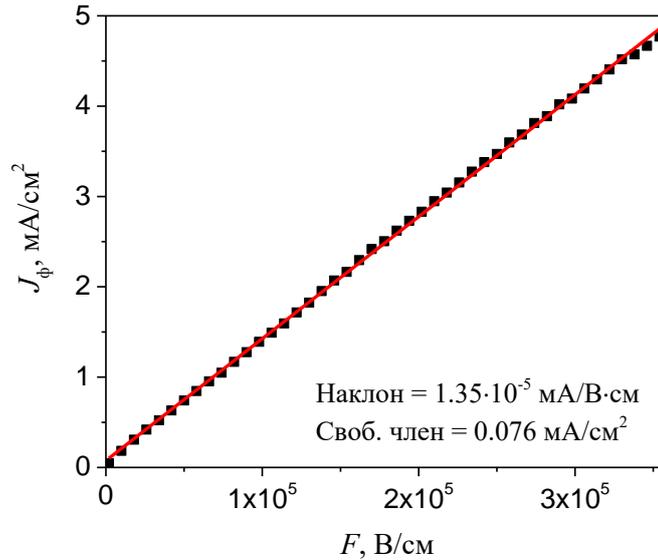


Рисунок 4.6. Данные с Рисунка 4.4б, перестроенные в линейном масштабе (черные квадраты) и линейная аппроксимация (сплошная линия) с соответствующими параметрами (Формула 4.2).

Для больших внутренних полей ($F \gg 2.7 \cdot 10^4$ В/см) первым членом в Формуле 4.2 можно пренебречь, тогда получаем:

$$J_{\phi}(F) \approx J_{\max} e^{-\frac{r_c}{r_0}} \frac{F}{F_0}. \quad (4.3)$$

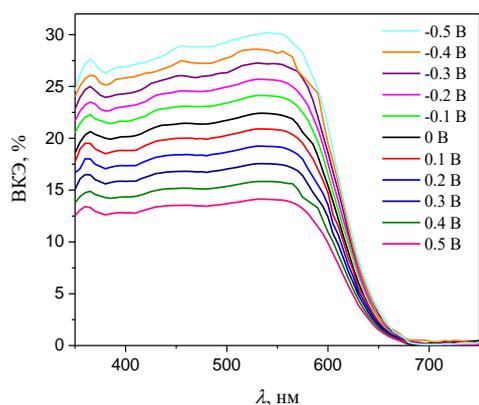
Следуя этой модели, исходя из аппроксимации (Рисунок 4.6) экспериментальных данных на Рисунке 4.4б, было рассчитано отношение $r_c/r_0 = 3.27$, где r_c – кулоновский радиус, а r_0 – начальное внутрипарное разделение. Предполагая, что $r_c = q^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon kT = 18.8$ нм, приходим к $r_0 = 5.7$ нм. Таким образом, более чем в три раза меньший r_0 по сравнению с r_c объясняет сильную полевую зависимость фотогенерации заряда.

На основе полученных данных был предположен механизм внутренней генерации зарядов в $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$, то есть фотоиндуцированные заряды генерируются в основном в объеме активного слоя, а не на границе раздела активный слой/электрод, как сообщается в работе [115]. Аргументы в пользу этого следующие. Во-первых, поскольку энергия НСМО в PEDOT:PSS составляет 3.3 эВ [116], а в $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ находится на уровне 3.4 эВ [94]

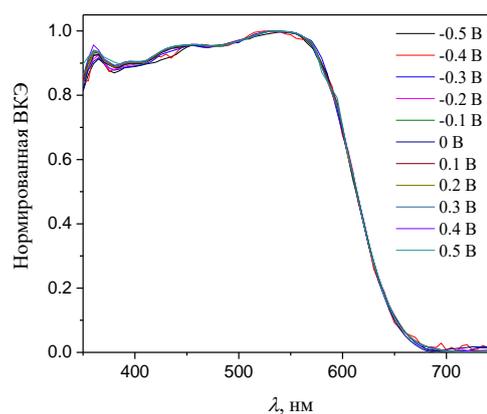
ниже вакуумного уровня, должен существовать энергетический барьер ~ 0.1 эВ для электронов из $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$, и, следовательно, фотоинжекция дырок с электрода должна быть подавлена. Во-вторых, увеличение тока короткого замыкания с увеличением толщины активного слоя (Рисунок 4.3а) указывает на то, что генерация заряда происходит в объеме активного слоя. И, наконец, об эффективном преобразовании экситонов в заряды в объеме чистых пленок $N(\text{Ph-nT-DCV-R})_3$ сообщалось в [11; 111].

На Рисунке 4.2б показан спектр ВКЭ для лучшего однокомпонентного ОСЭ на основе $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$. Значение $J_{\text{кз}}$, рассчитанное из спектра ВКЭ, составляет 3.29 mA/cm^2 , что хорошо согласуется со значением $J_{\text{кз}}$, полученным из ВАХ (Таблица 4.1) – эти два значения $J_{\text{кз}}$ отличаются на 7%. ВКЭ сильно зависит от приложенного к ОСЭ напряжения и достигает 30% (Рисунок 4.7а). Как и ожидалось, зависимость ВКЭ от внутреннего электрического поля (Рисунок 4.7в) следует за полевой зависимостью фототока (Рисунок 4.4б). Однако форма спектров ВКЭ не зависит от внутреннего электрического поля (Рисунок 4.7б), что соответствует полевой фотогенерации зарядов в одном материале. Оптимальная толщина активного слоя (50 нм) соответствует примерно 70% поглощения света в максимуме спектра поглощения при 530 нм (Рисунок 4.5). Поэтому ожидается, что максимальная ВКЭ будет ограничена на уровне около 70%, и это более чем в два раза превышает максимальную ВКЭ, измеренную при отрицательном смещении.

а)



б)



в)

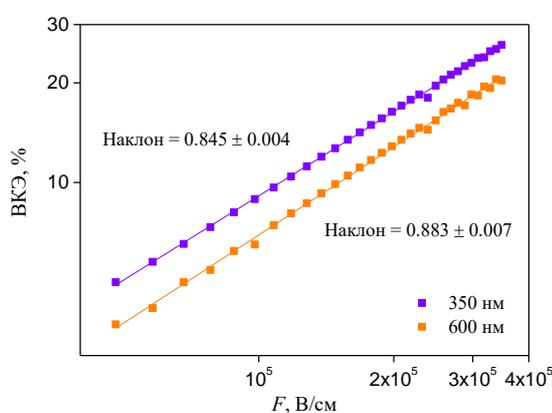


Рисунок 4.7. Спектры ВКЭ (а) и нормированные спектры ВКЭ (б) при различных приложенных напряжениях, (в) ВКЭ (на 350 нм и 600 нм), перестроенные как функции внутреннего поля, однокомпонентных ОСЭ на основе $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ (квадраты) и линейные аппроксимации (сплошные линии) с соответствующими наклонами.

Чтобы получить информацию о механизмах рекомбинации в однокомпонентных ОСЭ, были измерены ВАХ при различной интенсивности монохроматического освещения (Рисунок 4.8).

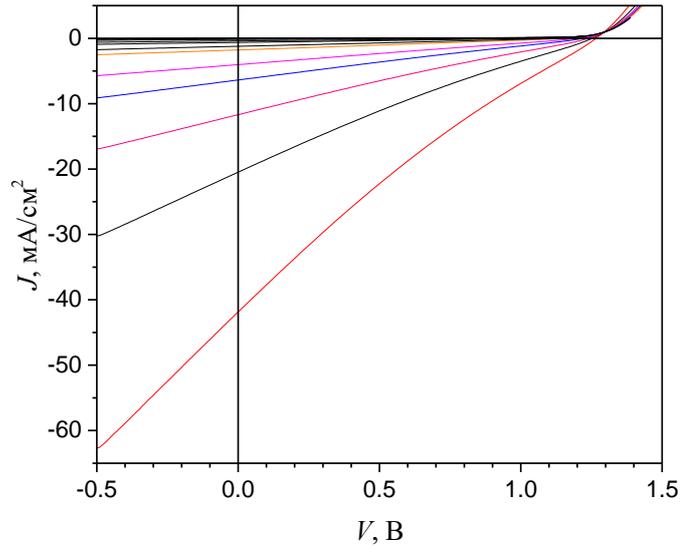
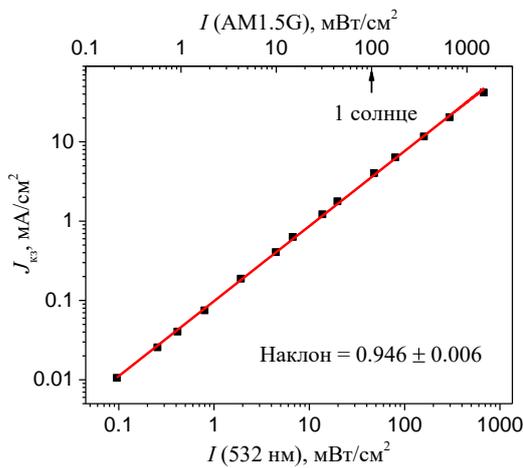


Рисунок 4.8. ВАХ однокомпонентных ОСЭ на основе N(Ph-2T-DCV-Et)₃ при различных интенсивностях монохроматического (532 нм) освещения.

На Рисунке 4.9 показаны интенсивностные зависимости $J_{\text{КЗ}}$ и плотности тока в точке максимальной мощности (J_{max}) для ОСЭ на основе N(Ph-2T-DCV-Et)₃.

а)



б)

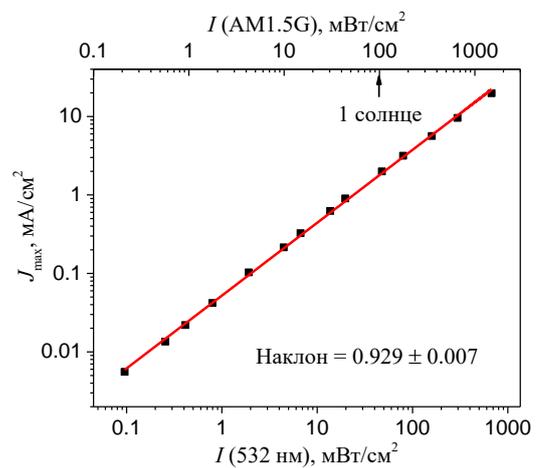
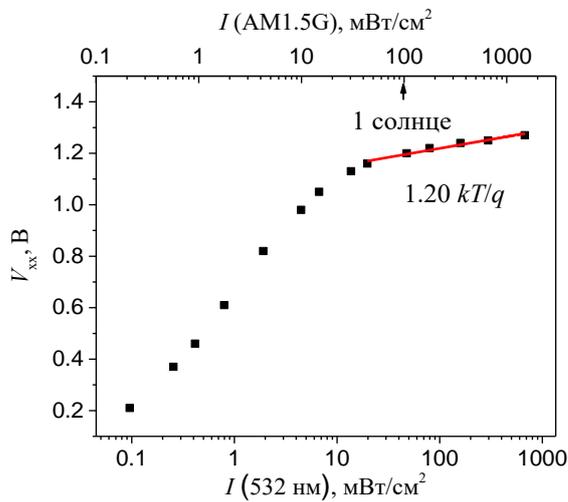


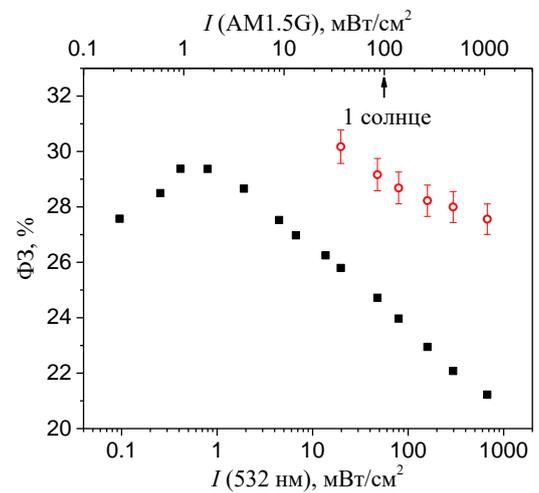
Рисунок 4.9. Зависимости $J_{\text{КЗ}}$ (а) и J_{max} (б) от интенсивности освещения ОСЭ на основе N(Ph-2T-DCV-Et)₃ (квадраты). Сплошные линии представляют линейные аппроксимации с соответствующими наклонами.

Практически линейные интенсивностные зависимости плотностей тока указывают на то, что при коротком замыкании и в точке максимальной мощности преобладает мономолекулярная рекомбинация, а бимолекулярная рекомбинация относительно слаба [117; 118]. Последнее согласуется с равными подвижностями дырок и электронов, измеренными в пленке N(Ph-2T-DCV-Et)₃. Поскольку наклон зависимости $\ln(J)$ от $\ln(I)$ выше в случае короткого замыкания (0.946 против 0.929, Рисунок 4.9), бимолекулярная рекомбинация немного сильнее в точке максимальной мощности по сравнению с коротким замыканием, как и ожидалось.

а)



б)



в)

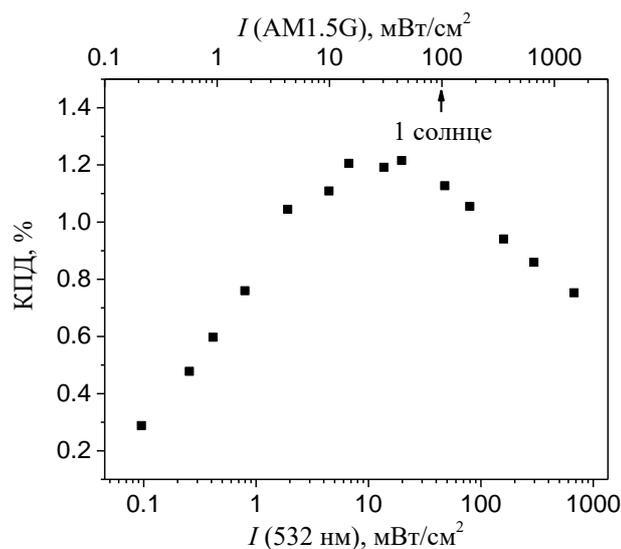


Рисунок 4.10. Интенсивностные зависимости V_{xx} (а), экспериментального (черные квадраты) и теоретического (Формула 4.11) (красные символы) ФЗ (б), и КПД (в) для однокомпонентных ОСЭ на основе $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$. Сплошная линия на рисунке (а) представляет линейную аппроксимацию зависимостью $V_{OC} \sim \ln(I)$ с соответствующим наклоном.

На Рисунке 4.10 показана зависимость V_{xx} , ФЗ и КПД от интенсивности освещения для однокомпонентных ОСЭ на основе $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$. Наклон в зависимости V_{xx} от натурального логарифма интенсивности света должен составлять kT/q в случае бимолекулярной рекомбинации [118]. Небольшое отклонение наклона от kT/q при высоких интенсивностях означает, что рекомбинация при разомкнутой цепи почти бимолекулярная. Как было показано в [119], необычно сильная зависимость V_{xx} при низких интенсивностях ($< 20 \text{ мВт/см}^2$), скорее всего, является результатом малого шунтирующего сопротивления, $R_{ш}^{\text{тем}}$, которое было рассчитано по темновой ВАХ (Рисунок 4.4а) и составило $44.46 \pm 0.26 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$.

ФЗ продемонстрировал интенсивностную зависимость колоколообразной формы (Рисунок 4.10б). Снижение ФЗ при низких интенсивностях ($< 1 \text{ мВт/см}^2$) связано с возрастающей ролью тока утечки (из-

за малого $R_{\text{ш}}^{\text{тем}}$). Снижение ФЗ при высоких интенсивностях (>20 мВт/см²) может быть объяснено следующими причинами. Во-первых, интенсивностная зависимость ФЗ может быть получена из модели Онзагера: по определению, ФЗ рассчитывается как:

$$\Phi_3(I) = \frac{J(I, V_{\text{max}}) V_{\text{max}}(I)}{J_{\text{кз}}(I) V_{\text{xx}}(I)}, \quad (4.4)$$

где V_{max} – напряжение в точке максимальной мощности и

$$J(I, V) = J_{\text{тем}}(V) + J_{\phi}(I, V). \quad (4.5)$$

Подставляя фототок из модели Онзагера (Формула 4.2), получаем электрическую мощность:

$$P(I, V) = J(I, V)V = J_{\text{тем}}(V)V + J_{\text{max}}(I)e^{-\frac{r_{\text{с}}}{r_0}} \left(1 + \frac{V_{\text{BI}} - V}{F_0 d} \right) V. \quad (4.6)$$

При высоких интенсивностях освещения $J_{\text{тем}}(V_{\text{max}}) \ll J_{\phi}(I, V_{\text{max}})$ первым членом в Формуле 4.6 можно пренебречь:

$$P(I, V) = J_{\text{max}}(I)e^{-\frac{r_{\text{с}}}{r_0}} \left(1 + \frac{V_{\text{BI}} - V}{F_0 d} \right) V. \quad (4.7)$$

V_{max} определяется из условия:

$$\frac{dP(I, V)}{dV} = 0, \quad (4.8)$$

откуда находим:

$$V_{\text{max}} = \frac{F_0 d + V_{\text{BI}}}{2}. \quad (4.9)$$

$J_{\text{кз}}$ следует из Формулы 4.6 при $V=0$:

$$J_{\text{кз}}(I) = J(I, V=0) = J_{\text{max}}(I)e^{-\frac{r_{\text{с}}}{r_0}} \left(1 + \frac{V_{\text{BI}}}{F_0 d} \right). \quad (4.10)$$

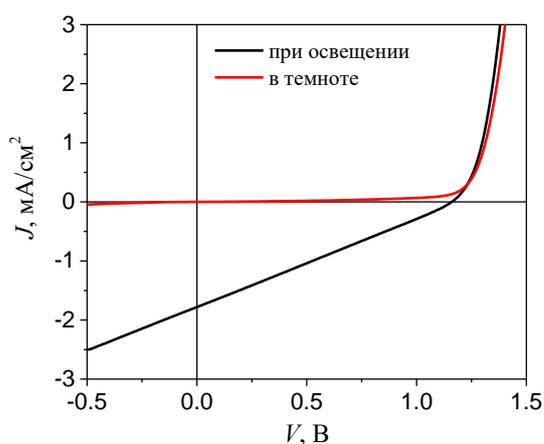
Подставляя Формулы 4.9 и 4.10 в Формулу 4.4, окончательно получаем:

$$\Phi_3(I) = \frac{F_0 d + V_{\text{BI}}}{4V_{\text{xx}}(I)}. \quad (4.11)$$

Это снижение ФЗ при увеличении интенсивности следует за интенсивностной зависимостью V_{xx} как $\Phi Z \sim 1/V_{xx}(I)$ (Формула 4.11, Рисунок 4.10а). Во-вторых, уменьшение ФЗ с увеличением интенсивности света может отражать возрастающий вклад бимолекулярной рекомбинации (в результате высокой концентрации носителей заряда). И, наконец, фотошунт $R_{ш}^{фото}(I)$ (шунтирующее сопротивление, проводимость которого зависит от интенсивности освещения) также может способствовать наблюдаемому снижению ФЗ при увеличении интенсивности света [120; 121]. Количественная оценка двух последних вкладов заслуживает отдельного исследования.

Зависимость КПД от интенсивности освещения отражает интенсивностные зависимости V_{xx} и ФЗ (Рисунок 4.10). С увеличением интенсивности света ($0.1-5 \text{ мВт/см}^2$) фототок увеличивается, в то время как ток утечки остается постоянным ($R_{ш}^{тем} = \text{const}$). Поэтому вклад тока утечки по сравнению с фототоком уменьшается [119], а КПД увеличивается в соответствии с сильной зависимостью V_{xx} от интенсивности освещения в диапазоне от 0.1 до 5 мВт/см^2 . При интенсивности освещения $5-20 \text{ мВт/см}^2$ (эти интенсивности соответствуют $0.1-0.45$ солнечных) КПД достигает $1.21-1.22\%$. При очень высокой интенсивности света КПД уменьшается в соответствии с интенсивностной зависимостью ФЗ. Оптимальная интенсивность, которая максимизирует КПД, составляет 20 мВт/см^2 (0.45 солнечной интенсивности), соответствующие ВАХ при таком освещении и фототок представлены на Рисунке 4.11. При данной интенсивности максимальный КПД 1.22% достигается при $J_{кз} = 1.78 \text{ мА/см}^2$, $V_{xx} = 1.16 \text{ В}$ и $\Phi Z = 25.8\%$.

а)



б)

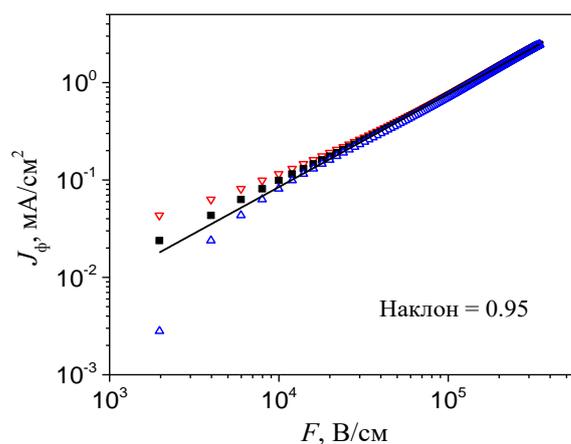


Рисунок 4.11. (а) ВАХ однокомпонентных ОСЭ на основе $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ при монохроматическом (532 нм) освещении с интенсивностью 20 мВт/см^2 и (б) фототок, перестроенный как функция внутреннего поля (квадраты для $V_{\text{BI}}=1.23 \text{ В}$, красные треугольники для $V_{\text{BI}}-\delta V$, синие треугольники для $V_{\text{BI}}+\delta V$, $\delta V=10 \text{ мВ}$) и линейная аппроксимация (сплошная линия) для больших полей ($F \gg 2.7 \cdot 10^4 \text{ В/см}$) с соответствующим наклоном (Формула 4.3).

Следует отметить, что стабильность исследуемых однокомпонентных ОСЭ была ограничена в первую очередь стабильностью кальциевого катода. По наблюдениям, образцы однокомпонентных ОСЭ не деградировали, по крайней мере, во время их характеристики и после их хранения в перчаточном боксе с аргоновой атмосферой в течение нескольких дней.

Полученные результаты показывают, что узким местом исследуемых однокомпонентных ОСЭ является генерация свободных зарядов из экситонного состояния. Фактически экситон в сопряженных Д-А молекулах является экситоном СТ. Согласно недавно предложенной «горячей» кинетической модели работы ОСЭ [122], это состояние СТ является «холодным» и не имеет дополнительной энергии, которая могла бы помочь зарядам избежать их взаимного притяжения. Когда прикладывается напряжение, состояние СТ диссоциирует, в противном случае заряды подвергаются геминальной (мономолекулярной) рекомбинации. Стоит

отметить, что разделение зарядов может быть облегчено делокализацией волновой функции дырки (электрона) из-за перекрытия высших занятых молекулярных орбиталей – ВЗМО (НСМО) соседних молекул. Такая делокализация заряда может быть достигнута соответствующим молекулярным дизайном и благоприятной молекулярной упаковкой. Однако межмолекулярная делокализация заряда недостаточна в исследованных сопряженных Д-А материалах, что следует из относительно низких подвижностей дырок и электронов. Чтобы обеспечить эффективное разделение зарядов и сохранить высокий уровень V_{xx} , молекулярная структура материалов для однокомпонентных ОСЭ должна быть оптимизирована для обеспечения благоприятной упаковки с эффективной межмолекулярной делокализацией заряда.

4.3. Основные результаты и выводы главы 4

Были продемонстрированы однокомпонентные ОСЭ на основе сопряженных звездообразных Д-А молекул $N(\text{Ph-nT-DCV-R})_3$ с КПД, достигшим 1.22%, и ВКЭ, достигшей 24%, которые являются одними из самых высоких для этого класса материалов. Однокомпонентные ОСЭ на основе $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ показали самые высокие КПД и ВКЭ; кроме того, они также продемонстрировали $V_{xx} = 1.19$ В, которое является одним из самых высоких V_{xx} для однокомпонентных ОСЭ. Пленки $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ также поддерживают сбалансированный транспорт обоих типов носителей заряда (электронов и дырок). 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. Низкий ФЭ в однокомпонентных ОСЭ является результатом линейной зависимости фототока от внутреннего электрического поля. Эта зависимость указывает на полевой механизм фотогенерации зарядов, который хорошо 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. Ожидается, что полученные результаты будут способствовать более глубокому пониманию связей структура молекулы – эффективность устройства для сопряженных Д-А молекул и будут способствовать дальнейшему прогрессу в однокомпонентных ОСЭ.

ГЛАВА 5. Влияние химической структуры звездообразных молекул на фотоэлектрические характеристики однокомпонентных и гетеропереходных ОСЭ

Раздел I. Влияние типа центра молекул

В данном разделе представлены результаты исследования шести 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). Приведенные в данном разделе результаты опубликованы в работе [123].

5.1. Введение к разделу I

Трифениламин является широко используемым центром для проектирования разветвленных молекул для различных оптоэлектронных применений [13; 20; 54; 124–129]. Пропеллериобразная форма трифениламина предотвращает сильные π - π взаимодействия между соседними группами, и из-за этого большинство его производных являются растворимыми и аморфными материалами. Преимущества аморфных материалов заключаются в отсутствии необходимости проводить пост-обработку функциональных слоев в оптоэлектронных устройствах и формировании однородных контактов на границах раздела органо–металлических и органо–органических слоев. Однако хорошо известно, что аморфные полупроводниковые материалы демонстрируют гораздо менее эффективный транспорт заряда по сравнению с кристаллическими. Одним из возможных подходов к решению данной проблемы является химическая модификация трифениламина или использование других более жестких и плоских центров. Было показано, что введение метоксигрупп в трифениламин может повысить кристалличность целевых материалов [130]. Фенилзамещенные карбазолы можно рассматривать как ближайшие, но частично сшитые и более плоские аналоги

трифениламина [131–134]. Полная ковалентная сшивка является еще одним инструментом для преобразования пропеллерообразного трифениламина в плоский центр [135–137]. Бензотрииндольный центр [138] является одним из наиболее перспективных планарных центров для создания звездообразных молекул для органической фотоники и фотовольтаики [139–142].

В этом разделе приводятся результаты исследования шести звездообразных Д-А молекул, имеющих концевые гексилдициановинильные фрагменты в качестве электроноакцепторных групп, связанных через битиофеновый π -спейсер с различными разветвляющими центрами: трифениламин (ТФА) [95], трис(2-метоксифенил)амин (м-ТФА), сшитый трифениламин (с-ТФА), карбазолы (s-КБЗ и t-КБЗ) [132] и бензотрииндол (БТИ) [143] (Рисунок 5.1). Сравнение их свойств и фотоэлектрических характеристик устройств позволяет выявить влияние типа донорного разветвляющего центра на транспорт заряда и фотоэлектрические характеристики однокомпонентных и гетеропереходных ОСЭ.

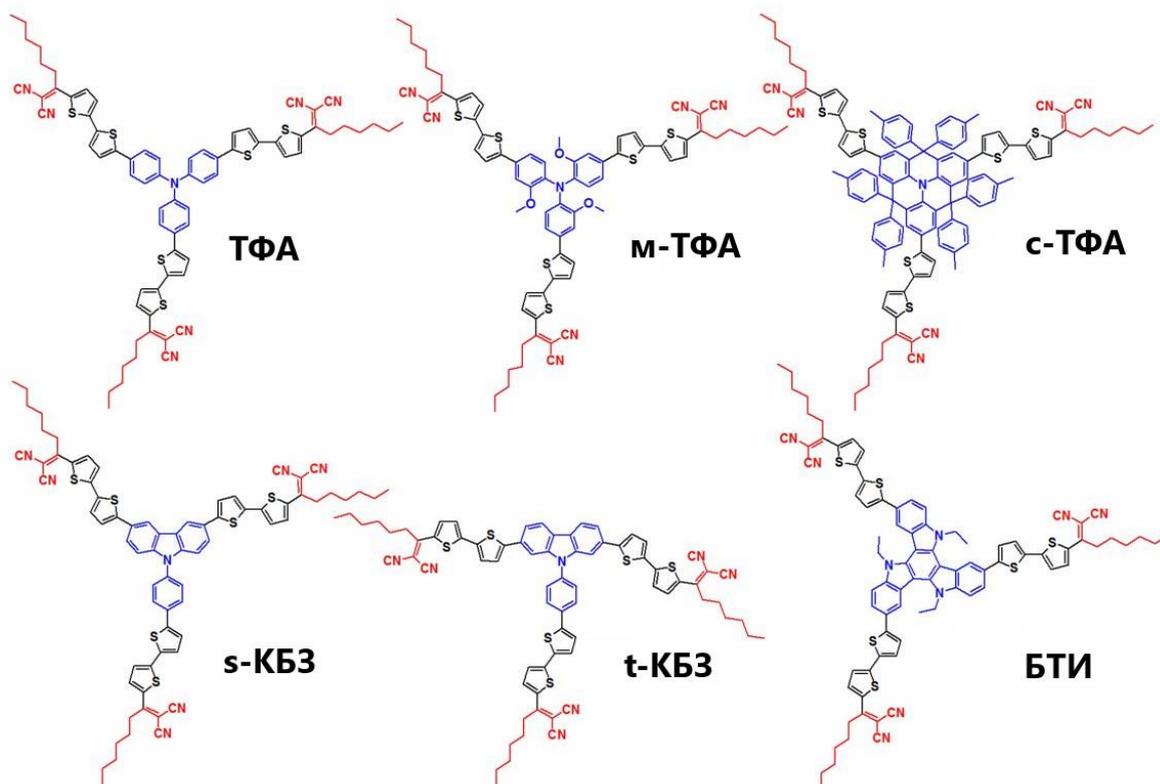


Рисунок 5.1. Химические структуры звездообразных Д-А молекул с различными центрами.

5.2. Результаты и обсуждение

5.2.1. Однокомпонентные ОСЭ

Активный слой однокомпонентных ОСЭ должен обладать сопоставимыми дырочной и электронной подвижностями, чтобы обеспечить эффективный перенос зарядов к электродам после диссоциации экситонов. Подвижности дырок и электронов в пленках, измеренные методом ТОПЗ, представлены в Таблице 5.1 (ВАХ униполярных устройств представлены на Рисунках П5.1-5.12 Приложения В).

Таблица 5.1. Дырочные (μ_h) и электронные (μ_e) подвижности в однокомпонентных пленках.

Материал	$\mu_h, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$\mu_e, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	μ_h/μ_e
ТФА	$(1.5\pm 0.4)\cdot 10^{-4}$	$(1.15\pm 0.12)\cdot 10^{-5}$	13.0
м-ТФА	$(1.36\pm 0.15)\cdot 10^{-4}$	$(1.24\pm 0.20)\cdot 10^{-5}$	11.0
с-ТФА	$(7.7\pm 1.3)\cdot 10^{-5}$	$(5.8\pm 1.3)\cdot 10^{-6}$	13.3
s-КБЗ	$(4.8\pm 1.0)\cdot 10^{-5}$	$(3.8\pm 0.7)\cdot 10^{-6}$	12.6
t-КБЗ	$(3.4\pm 0.9)\cdot 10^{-5}$	$(4.2\pm 0.8)\cdot 10^{-6}$	8.1
БТИ	$(2.6\pm 0.7)\cdot 10^{-4}$	$(8.3\pm 1.6)\cdot 10^{-6}$	31.3

Сбалансированный транспорт дырок и электронов в однокомпонентных ОСЭ позволяет избежать эффектов пространственного заряда. В то же время слишком низкая подвижность носителей заряда может увеличить рекомбинационные потери, что снижает эффективность устройств. Все исследованные соединения показали амбиполярный транспорт заряда с практически одинаковым соотношением $\mu_h/\mu_e \sim 10$ (Таблица 5.1), 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.

Основные фотовольтаические свойства однокомпонентных ОСЭ представлены на Рисунке 5.2 и обобщены в Таблице 5.2 (усредненные фотоэлектрические параметры представлены в Таблице П5.1 Приложения В). Для ОСЭ на основе с-ТФА, t-КБЗ и БТИ, которые способны кристаллизоваться в соответствии с данными ДСК [123], 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 напряжения холостого хода. Однако ОСЭ на основе БТИ показали на 24% более высокую эффективность за счет увеличения тока короткого замыкания и фактора заполнения.

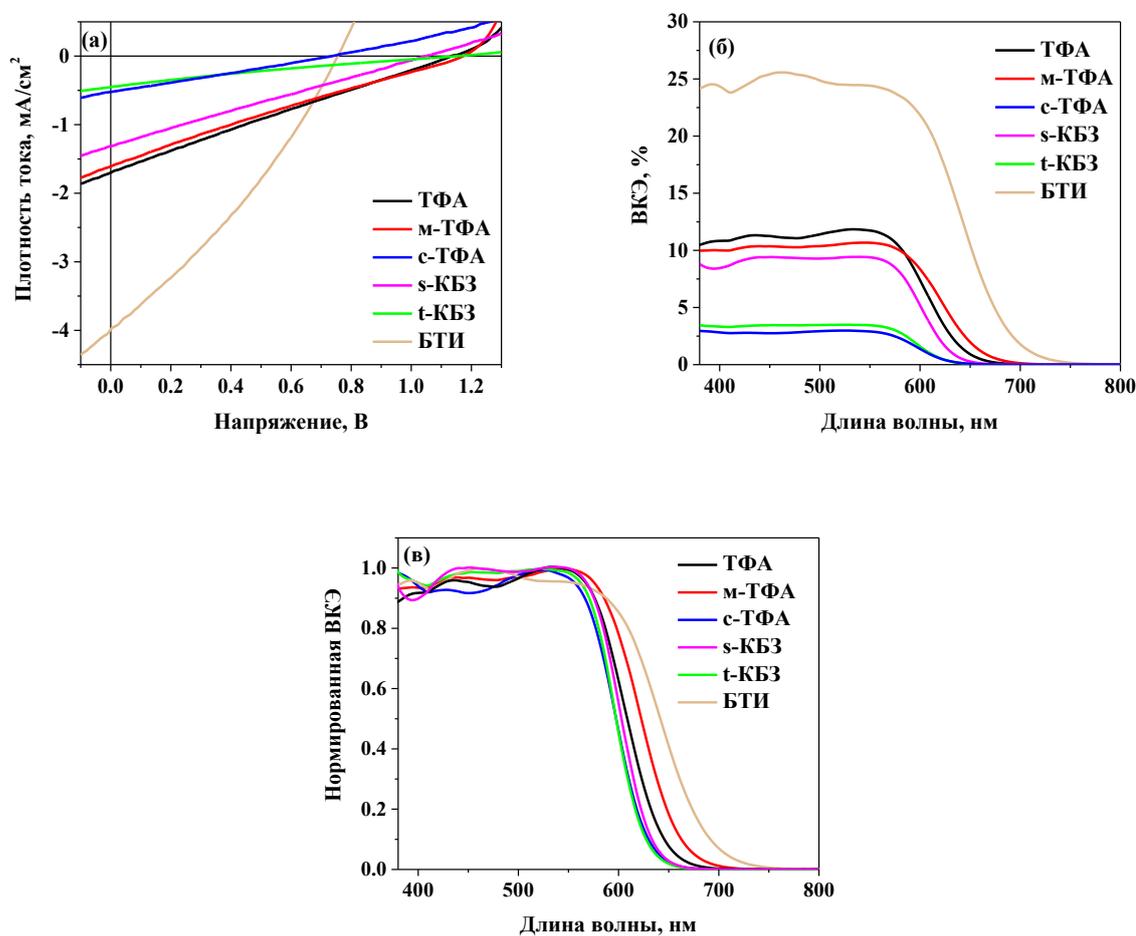


Рисунок 5.2. (а) ВАХ однокомпонентных ОСЭ при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G), (б) соответствующие спектры ВКЭ ОСЭ, (в) нормированные спектры ВКЭ ОСЭ.

Таблица 5.2. Лучшие фотоэлектрические характеристики однокомпонентных ОСЭ при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G), максимальные значения ВКЭ.

Материал активного слоя	$J_{\text{кз}}$, мА/см ²	$J_{\text{кз ВКЭ}}^{\text{а}}$, мА/см ²	$V_{\text{хх}}$, В	ФЗ, %	КПД, %	ВКЭ, %
ТФА	1.70	1.55	1.13	24.3	0.47	11.8
м-ТФА	1.61	1.52	1.17	23.2	0.44	10.7
с-ТФА	0.52	0.37	0.74	25.7	0.10	3.0
s-КБЗ	1.31	1.22	1.05	24.6	0.34	9.4
t-КБЗ	0.45	0.44	1.15	21.0	0.11	3.5
БТИ ^б	3.98	3.86	0.76	31.1	0.94	25.6

Примечание: ^а $J_{\text{кз ВКЭ}}$ – это плотность тока короткого замыкания, рассчитанная из спектра ВКЭ. ^б Данные для отожженного (180°С) активного слоя.

Исключительное положение БТИ с точки зрения транспортных и фотовольтаических свойств согласуется с данными атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Рисунок П5.19 Приложения В). В то время как пленки на основе всех остальных молекул имеют гладкие поверхности с неразличимой морфологией и среднеквадратичной шероховатостью в диапазоне 0.30–0.37 нм, пленка на основе БТИ имеет гораздо более высокую шероховатость 4.60 нм, что свидетельствует о ее кристалличности.

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. Однокомпонентные ОСЭ различаются в основном по току короткого замыкания, в то время как значения $V_{\text{хх}} \sim 1.1-1.2$ В (за исключением с-ТФА и БТИ) и ФЗ $\sim 25\%$ (за исключением t-КБЗ и БТИ) примерно одинаковы. Такие значения $V_{\text{хх}}$ являются одними из самых высоких для однокомпонентных ОСЭ [23]. Относительно низкое значение $V_{\text{хх}}$ для

БТИ, возможно, связано с высокой кристалличностью пленки согласно данным АСМ (Рисунок П5.19е Приложения В), поскольку в этом случае из-за высокой шероховатости возможно образование шунтов и увеличение токов утечки. Низкое значение V_{xx} для с-ТФА может быть связано с наличием объемных групп PhMe, окружающих донорное ядро, что может препятствовать эффективному транспорту заряда и, как следствие, увеличивать рекомбинационные потери. Низкий ФЗ можно объяснить сильной зависимостью эффективности фотогенерации зарядов от электрического поля, поскольку плотность тока не насыщается при отрицательных напряжениях (Рисунок 5.2а). Значения $J_{кз}$ для всех соединений полностью соответствуют максимальным значениям ВКЭ. Значения $J_{кз}$, рассчитанные по спектрам ВКЭ, хорошо согласуются со значениями $J_{кз}$, полученными из ВАХ. Самые высокие значения $J_{кз}$ для ТФА, м-ТФА и БТИ также в согласии с наибольшим красным смещением спектров ВКЭ (Рисунок 5.2в).

5.2.2. Гетеропереходные ОСЭ

На Рисунке 5.3 сравниваются ВАХ и спектры ВКЭ гетеропереходных ОСЭ на основе смесей с PC₇₁BM, а их фотовольтаические свойства обобщены в Таблице 5.3 (усредненные фотоэлектрические параметры представлены в Таблице П5.2 Приложения В). Для корректного сравнения ОСЭ изготавливались с массовым соотношением донор:акцептор в смеси 1:2 (поскольку оптимальным массовым соотношением для ТФА:PC₇₁BM и БТИ:PC₇₁BM является 1:2 [143]). Используя термический отжиг для смесей на основе с-ТФА, t-КБЗ и БТИ, которые способны кристаллизоваться в соответствии с данными ДСК, удалось немного увеличить КПД в пределах 10%. При этом отжиг в парах растворителя (о-дихлорбензол) не привел к увеличению КПД.

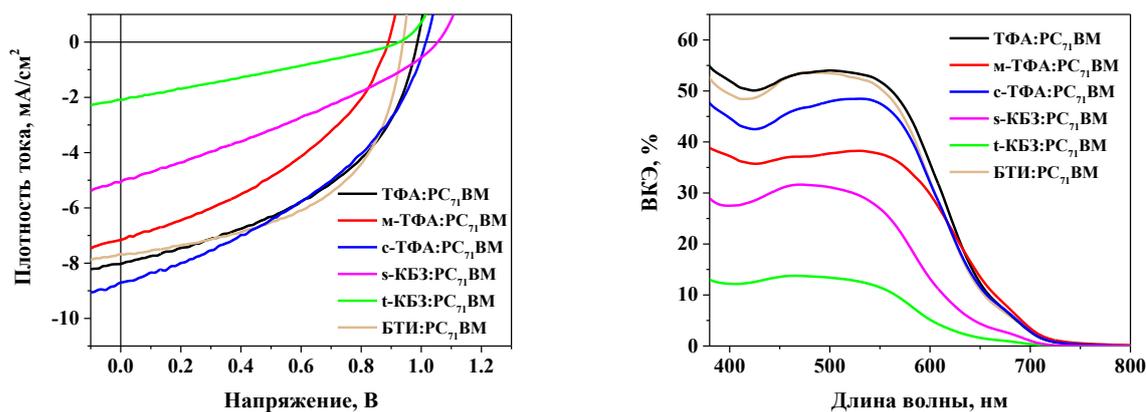


Рисунок 5.3. (а) ВАХ гетеропереходных ОСЭ на основе смесей с РС₇₁ВМ при освещении (100 мВт/см², спектр АМ1.5G), (б) соответствующие спектры ВКЭ ОСЭ.

Таблица 5.3. Лучшие фотоэлектрические характеристики гетеропереходных ОСЭ на основе смесей с РС₇₁ВМ при освещении (100 мВт/см², спектр АМ1.5G), максимальные значения ВКЭ, дырочные подвижности.

Материал активного слоя	$J_{кз}$, мА/см ²	$J_{кз}$ ВКЭ ^а , мА/см ²	$V_{хх}$, В	ФЗ, %	КПД, %	ВКЭ, %	μ_h , см ² /В·с
ТФА:РС ₇₁ ВМ	8.03	7.68	0.99	45.1	3.59	54.7	$(9.8 \pm 1.1) \cdot 10^{-4}$
м-ТФА:РС ₇₁ ВМ	7.16	5.84	0.89	39.2	2.50	38.8	$(1.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$
с-ТФА:РС ₇₁ ВМ ^б	8.70	6.85	1.02	39.7	3.52	48.5	$(9.6 \pm 1.7) \cdot 10^{-5}$
s-КБЗ:РС ₇₁ ВМ	5.07	3.81	1.05	31.0	1.65	31.6	$(5.1 \pm 1.0) \cdot 10^{-4}$
t-КБЗ:РС ₇₁ ВМ ^б	2.09	1.62	0.93	27.8	0.54	13.8	$(4.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$
БТИ:РС ₇₁ ВМ ^б	7.67	7.42	0.94	52.9	3.81	53.6	$(6.1 \pm 1.1) \cdot 10^{-4}$

Примечание: ^а $J_{кз}$ ВКЭ – это плотность тока короткого замыкания, рассчитанная из спектра ВКЭ. ^б Данные для отожженных (70°C для с-ТФА:РС₇₁ВМ, 100°C для t-КБЗ:РС₇₁ВМ, 80°C для БТИ:РС₇₁ВМ) активных слоев.

Для поверхностей фотоактивного слоя гетеропереходных ОСЭ было проведено исследование методом АСМ (Рисунок П5.20 Приложения В). Подобно однокомпонентным пленкам, пленка на основе смеси БТИ:РС₇₁ВМ

имела существенно иную морфологию и самую высокую среднеквадратичную шероховатость 1.28 нм, в то время как остальные пленки на основе смесей с РС₇₁ВМ имели аналогичные гладкие поверхности с шероховатостями в диапазоне 0.30–0.36 нм. Таким образом, можно предположить, что пленка БТИ:РС₇₁ВМ частично кристаллическая, а различия в морфологии остальных пленок существуют в их объеме.

Как и в случае однокомпонентных ОСЭ, гетеропереходные ОСЭ на основе БТИ показали наибольшую эффективность, что может быть связано с частичной кристаллическостью активного слоя в соответствии с данными АСМ (Рисунок П5.20е Приложения В). 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.

Гетеропереходные ОСЭ отличаются в основном по $J_{кз}$, ВКЭ и ФЗ. Значения $V_{xx} \sim 0.95-1.05$ В примерно одинаковы (за исключением м-ТФА). Эти небольшие различия в V_{xx} соответствуют идентичным различиям в энергиях ВЗМО в пределах 0.1 эВ. Самое низкое V_{xx} ОСЭ на основе м-ТФА в соответствии с самой высокой энергией ВЗМО для м-ТФА.

Чтобы понять причины различий в $J_{кз}$, ВКЭ и ФЗ гетеропереходных ОСЭ, были измерены дырочные подвижности в пленках на основе смесей с РС₇₁ВМ (Рисунки П5.13-5.18 Приложения В, Таблица 5.3). Предполагается, что электронные подвижности примерно одинаковы во всех смесях, поскольку они определяются в основном РС₇₁ВМ. Пленки на основе ТФА, м-ТФА и БТИ имели наибольшую дырочную подвижность, что согласуется с дырочным транспортом в однокомпонентных пленках (Таблица 5.1). Это объясняет самый высокий КПД для ТФА и БТИ. Пленки на основе КБЗ имели

относительно низкие дырочные подвижности, с чем можно связать самые низкие эффективности соответствующих гетеропереходных ОСЭ.

5.3. Основные результаты и выводы раздела I

Таким образом, сравнение молекул ТФА, м-ТФА, с-ТФА, s-КБЗ, t-КБЗ, БТИ позволило выявить влияние типа донорного ядра на взаимосвязи структура-свойства для этой серии звездообразных Д-А молекул. Варьирование типа донорного центра влияет на фотоэлектрические характеристики однокомпонентных и гетеропереходных ОСЭ. Однако, это влияние неоднозначно: среди гетеропереходных ОСЭ молекула с-ТФА является одной из наиболее эффективных, в то же время среди однокомпонентных ОСЭ с-ТФА является наименее эффективной. В обоих типах ОСЭ БТИ и ТФА показали наилучшую эффективность. Таким образом, полученные результаты демонстрируют, что центры БТИ и ТФА являются перспективными структурными блоками для разработки малых молекул для однокомпонентных и гетеропереходных ОСЭ.

Раздел II. Влияние длины π -спейсера молекул

В данном разделе представлены результаты исследования влияния длины олиготиофенового π -спейсера в серии молекул с ТФА центром и гексил-дициановинильными акцепторными группами на транспорт зарядов и фотоэлектрические характеристики однокомпонентных и гетеропереходных ОСЭ. Представленные в данном разделе результаты опубликованы в работе [144].

5.4. Введение к разделу II

Олиготиофеновые фрагменты являются одними из наиболее часто используемых сопряженных π -спейсеров при проектировании систем Д- π -А [41; 45; 145–151]. Методы управления электронными и оптическими свойствами линейных систем Д- π -А путем увеличения длины π -спейсера описаны в литературе [152–156]. Естественно ожидать, что длина π -спейсера в системах Д- π -А контролирует расстояние внутримолекулярного фотоиндуцированного электроно-дырочного разделения, что приводит к образованию СТ-состояния – предшественника фотоиндуцированных свободных зарядов в ОСЭ.

Ронкали и соавторы опубликовали первые работы по синтезу и применению в ОСЭ звездообразных малых Д-А молекул на основе донорного ТФА ядра, связанного через моно- и битиофеновые π -спейсеры с концевыми дициановинильными электроноакцепторными группами [18; 109]. Было проведено лишь несколько исследований влияния длины олиготиофенового π -спейсера на фотовольтаические свойства звездообразных Д-А молекул, обычно путем сравнения двух или трех ближайших гомологов [95; 157]. Кроме того, эффективность однокомпонентных ОСЭ не рассматривалась.

В этом разделе рассмотрен ряд звездообразных молекул на основе ТФА с гексил-дициановинильными электроноакцепторными группами, имеющих различную длину сопряженного олиготиофенового π -спейсера от 0 до 4 тиофенов (Рисунок 5.4) (синтез, оптические, электрохимические, термические

и структурные свойства молекул описаны в [144]). Сравнение фотоэлектрических характеристик ОСЭ на основе этих молекул позволяет выявить оптимальную длину олиготиофенового π -спейсера в молекулярной структуре.

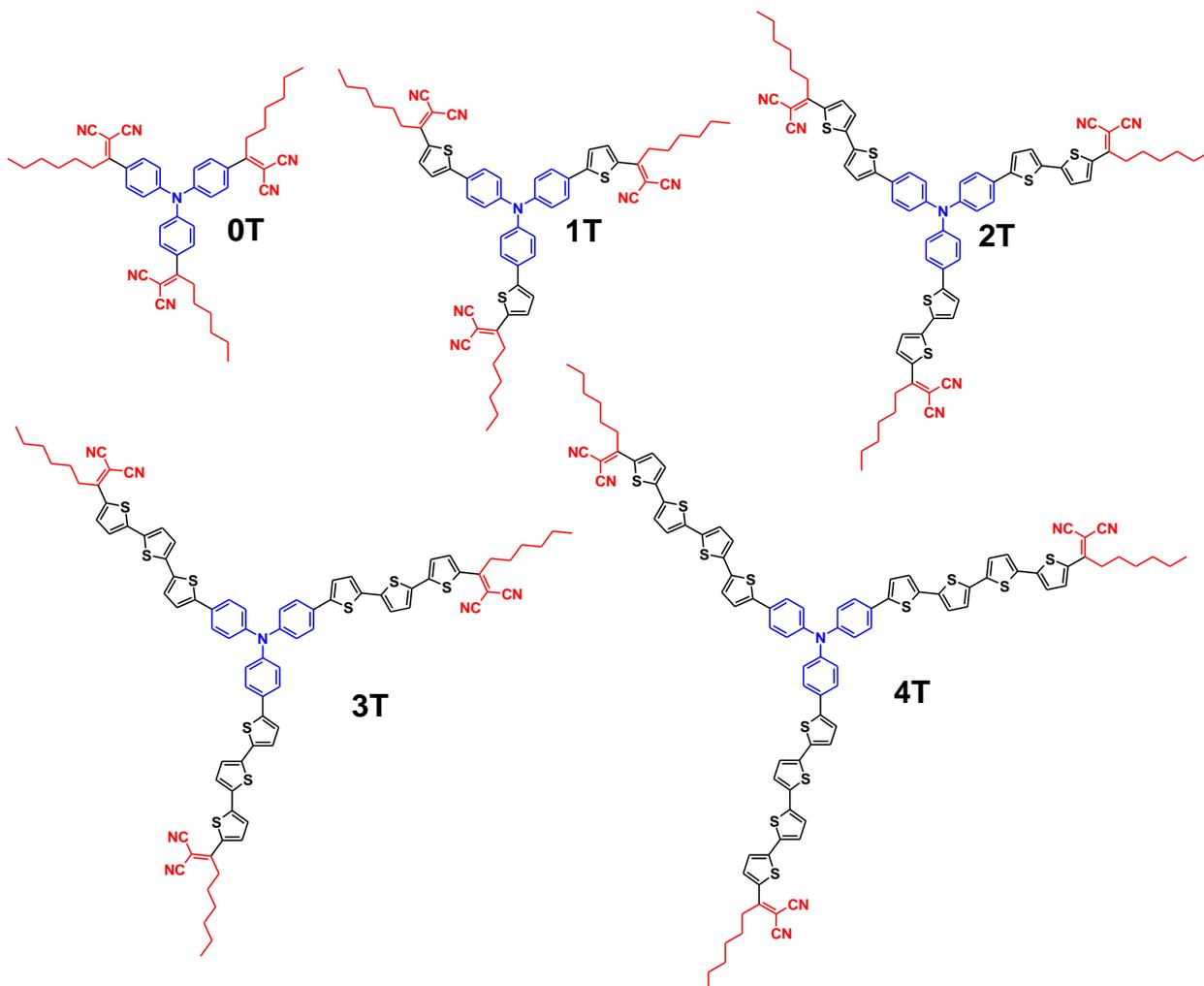


Рисунок 5.4. Химические структуры звездообразных $D-(\pi-A)_3$ молекул с разной длиной олиготиофеновых π -спейсеров.

5.5. Результаты и обсуждение

Экспериментальные детали

Активный слой наносился ножевым методом из раствора в хлороформе с концентрацией 11 г/л при температуре 50°C для 0T, 1T, 2T, 3T и из раствора в тетрагидрофуране с концентрацией 4 г/л при температуре 60°C для 4T (в результате получались толщины 55 ± 5 нм) для однокомпонентных ОСЭ или из

раствора в ортодихлорбензоле с концентрацией 24 г/л при температуре 90°C (в результате получались толщины 85±5 нм) для гетеропереходных ОСЭ.

Результаты

5.5.1. Оптические свойства¹

На Рисунке 5.5 представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) и квантовый выход (КВ) ФЛ молекул 0Т–4Т в разбавленных твердых растворах в полимерной матрице (Paraloid™ В72). Красный сдвиг спектров ФЛ от 0Т до 4Т хорошо согласуется с их оптическим поглощением (Рисунок 5.5а). КВ ФЛ увеличивается с 9% до 37% с удлинением π -спейсера от 0Т до 2Т, но затем уменьшается до 13% для 4Т (Рисунок 5.5г). Эта колоколообразная зависимость КВ ФЛ хорошо соответствует излучательной скорости для 1Т–3Т, рассчитанной из данных времяразрешенной спектроскопии ФЛ [144]. Однако КВ ФЛ падает существенно сильнее, чем соответствующая излучательная скорость для 4Т. Это падение можно приписать более заметной неизлучательной релаксации из-за большей торсионной гибкости длинного π -спейсера 4Т. Кроме того, не исключается агрегация молекул 4Т при изготовлении и сушке их твердых растворов, так как эта молекула имеет гораздо более низкую растворимость [144]. Агрегация также может усиливать неизлучательную релаксацию, уменьшающую КВ ФЛ (Рисунок 5.5г).

¹ Спектры поглощения и люминесценции 0Т-4Т, а также квантовый выход люминесценции были измерены Н.М. Суриным, а время жизни возбужденного состояния – Б.А.Л. Раулем [144].

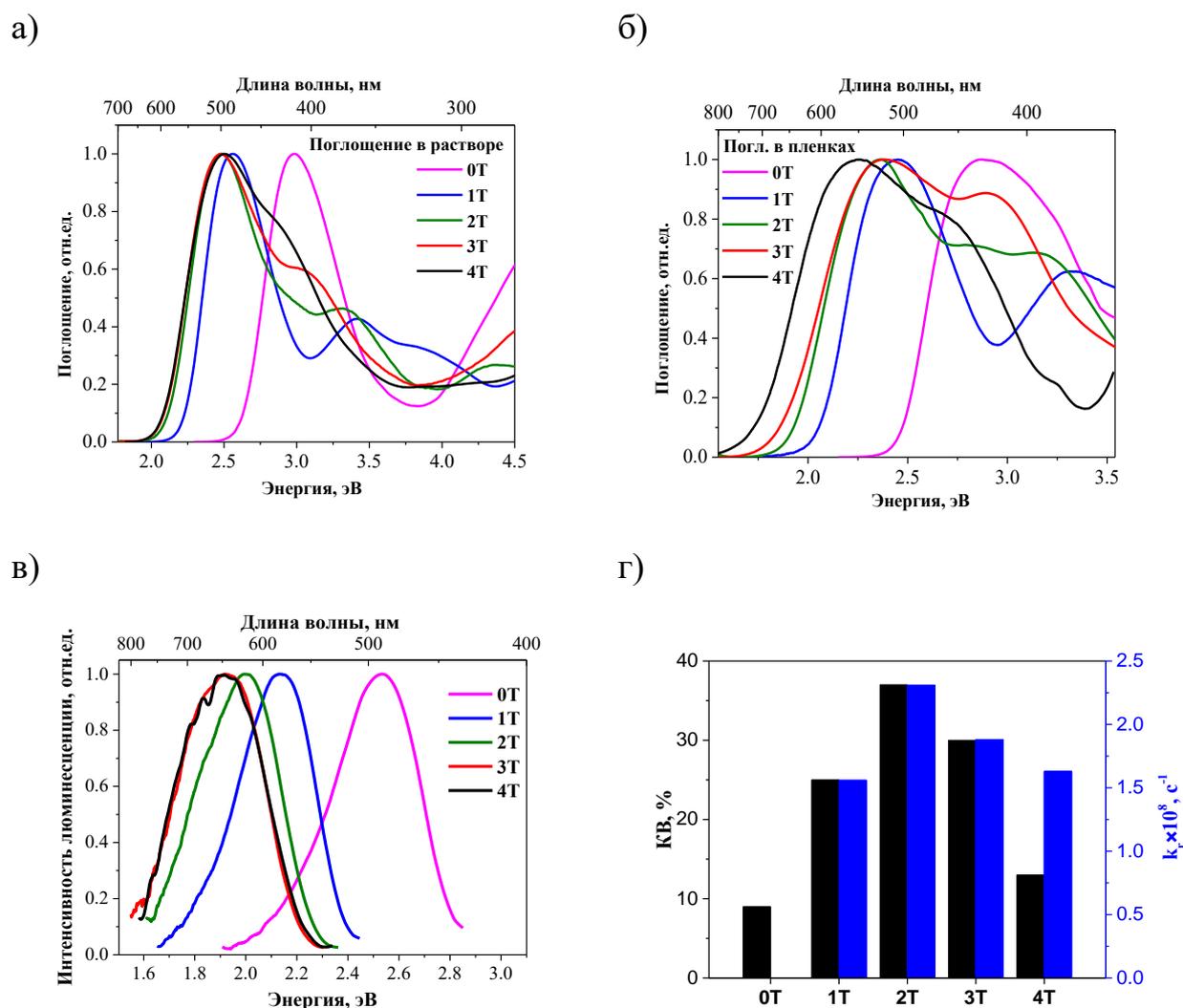


Рисунок 5.5. а) Спектры поглощения молекул 0Т-4Т в растворах в ТГФ, б) Спектры поглощения тонких пленок на основе 0Т-4Т, в) Спектры фотолюминесценции 0Т – 4Т в полимерной матрице (Paraloid™ В72), (г) КВ люминесценции и излучательные скорости 0Т-4Т. Излучательные скорости были рассчитаны как $k_r = KB/\tau$, где τ – время жизни возбужденного состояния (Таблица 5.4).

Рассчитаем также излучательные скорости теоретически с использованием соотношения Стриклера–Берга (СБ) [158; 159]:

$$k_{r, CB} = 0.667 \left[\text{см}^2 \text{с}^{-1} \right] \cdot \frac{n^2 \cdot f}{\langle \tilde{\nu}_F^{-3} \rangle \cdot \tilde{\nu}_A}, \quad (5.1)$$

где n – показатель преломления растворителя ($n = 1.5$ для Paraloid B72), f – сила осциллятора, $\tilde{\nu}_A, \tilde{\nu}_F$ энергии поглощения и испускания соответственно (в см^{-1}), $\langle \tilde{\nu}^{-3} \rangle$ – среднее значение $\tilde{\nu}^{-3}$.

Сила осциллятора была рассчитана по формуле [160]:

$$f = 4.32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(\tilde{\nu}_A) d\tilde{\nu}_A, \quad (5.2)$$

где ε – коэффициент экстинкции (в $\text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$) (Рисунок 5.6).

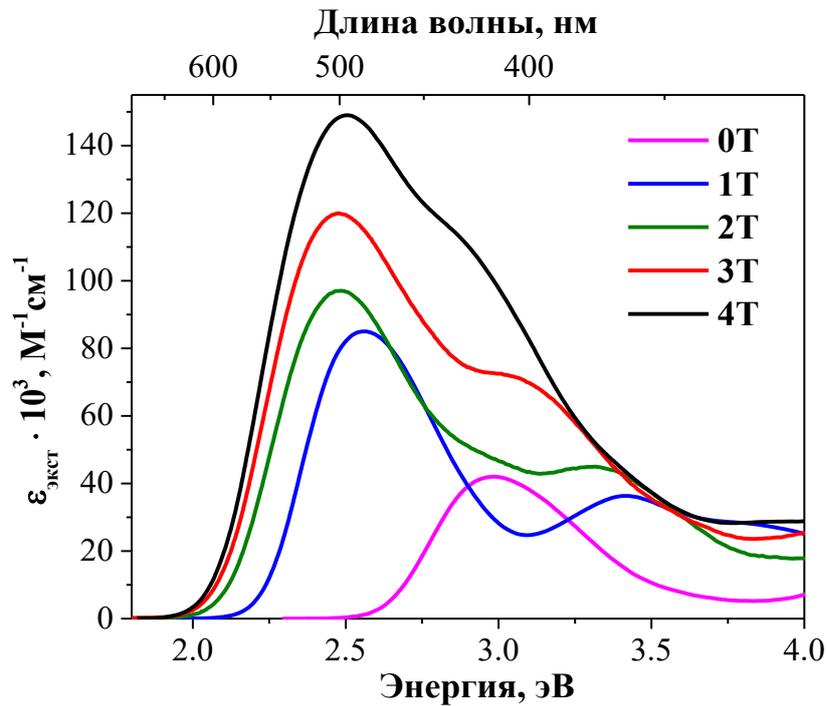


Рисунок 5.6. Спектры молярной экстинкции 0Т – 4Т в растворе в ТГФ [144].

Среднее значение $\tilde{\nu}^{-3}$ было рассчитано по формуле:

$$\langle \tilde{\nu}^{-3} \rangle = \frac{\int \frac{I(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^3} d\tilde{\nu}}{\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}, \quad (5.3)$$

где I – интенсивность в соответствующем спектре.

После расчета f и $\langle \tilde{\nu}^{-3} \rangle$ по Формулам 5.2 и 5.3, были рассчитаны излучательные скорости по Формуле 5.1 (Таблица 5.4).

Таблица 5.4. Силы осциллятора и излучательные скорости 0Т-4Т.

Материал	f	$\langle \tilde{\nu}_F^{-3} \rangle \cdot 10^{-13}, \text{ см}^3$	$k_{r, \text{CB}} \cdot 10^8, \text{ с}^{-1}$	$k_r \cdot 10^8, \text{ с}^{-1}$
0Т	0.73	1.29	3.5	-
1Т	1.48	2.14	5.0	1.56
2Т	1.77	2.61	5.1	2.31
3Т	2.45	2.89	6.4	1.88
4Т	3.18	2.85	8.3	1.63

Излучательные скорости, рассчитанные из спектров молярной экстинкции и ФЛ (Рисунки 5.6 и 5.5в) с использованием соотношения Стриклера-Берга [158; 159], значительно превышают измеренные (Таблица 5.4). Поскольку это соотношение справедливо только для изолированного электронного перехода, полученная переоценка указывает на то, что самая низкая по энергии полоса поглощения в звездообразных молекулах соответствует не одному переходу между ВЗМО и НСМО, а набору переходов с участием практически вырожденных орбиталей, расположенных как ниже ВЗМО (ВЗМО-1, ВЗМО-2 и т.д.), так и выше НСМО (НСМО+1, НСМО+2 и т.д.). Действительно, это квазивырождение следует из расчетов по теории функционала плотности, представленных ранее для звездообразных молекул [112; 143].

5.5.2. Однокомпонентные ОСЭ

Поскольку активный слой устройств состоит из одного материала, его дырочная и электронная подвижности должны быть сопоставимы, чтобы обеспечить сбалансированный транспорт фотогенерированных зарядов на электроды устройства после диссоциации экситонов в объеме активного слоя. Подвижность дырок и электронов в пленках измерялась методом тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ), результаты представлены в Таблице 5.5 (J - V характеристики униполярных дырочных и электронных устройств представлены на рисунках П5.21-П5.29 Приложения В).

Таблица 5.5. Дырочные (μ_h) и электронные (μ_e) подвижности в пленках 0Т – 4Т.

Материал	μ_h , см ² /В·с	μ_e , см ² /В·с	μ_h/μ_e
0Т	$(1.09 \pm 0.28) \cdot 10^{-6}$	- ^a	- ^a
1Т	$(2.9 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$	$(1.91 \pm 0.29) \cdot 10^{-5}$	1.5
2Т	$(1.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$(1.15 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$	13
3Т	$(5.7 \pm 1.9) \cdot 10^{-5}$	$(1.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	3
4Т	$(4.6 \pm 1.5) \cdot 10^{-5}$	$(3.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$	1.5

Примечание: ^a Не удалось зарегистрировать транспорт электронов в пленке 0Т методом ТОПЗ.

Близкие значения подвижности дырок и электронов должны минимизировать эффекты пространственного заряда, что увеличит эффективность работы однокомпонентных ОСЭ. Низкие или несбалансированные значения подвижности зарядов могут привести к снижению эффективности устройств. Наиболее сбалансированный транспорт дырок и электронов был обнаружен в пленках 1Т, 3Т и 4Т. Пленки 2Т показали наибольшую подвижность дырок, а пленки 4Т показали наибольшую подвижность электронов. Отсутствие наблюдаемого электронного транспорта в пленках 0Т указывает на то, что этот материал не подходит для эффективных однокомпонентных ОСЭ.

Чтобы понять, вызваны ли различия в значениях подвижности зарядов различными морфологиями соответствующих пленок, было проведено исследование пленок с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Рисунок 5.7). Данные АСМ продемонстрировали гладкие поверхности пленок с практически неразличимыми морфологиями и среднеквадратичными шероховатостями (RMS) 0.32 – 0.34 нм.

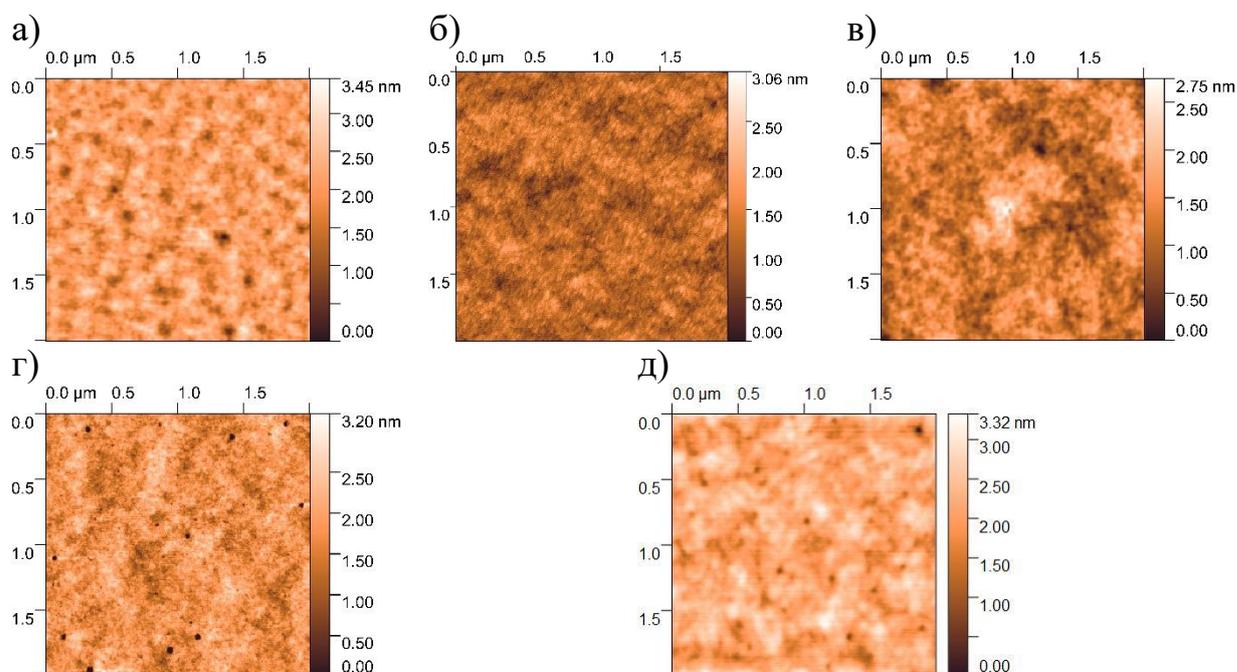
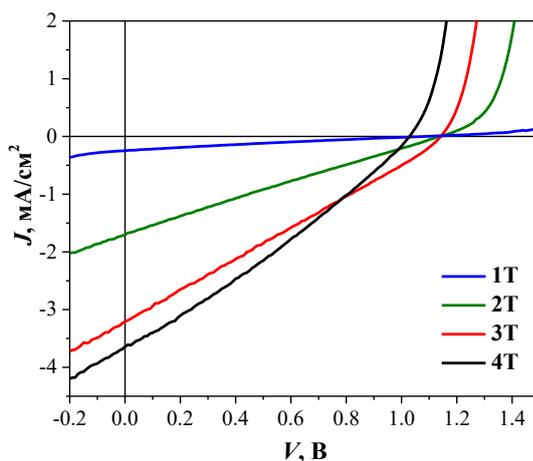


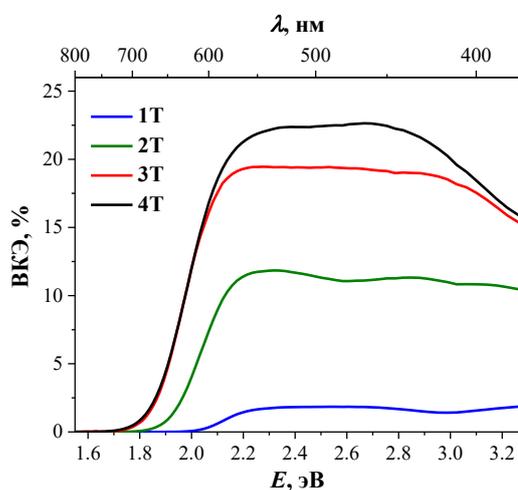
Рисунок 5.7. Морфология поверхности (скан АСМ) пленок 0Т, RMS=0.34 нм (а); 1Т, RMS=0.34 нм (б); 2Т, RMS=0.33 нм (в); 3Т, RMS=0.32 нм (г); 4, RMS=0.34 нм (д).

Основные фотовольтаические свойства однокомпонентных ОСЭ представлены на Рисунке 5.8 и обобщены в Таблице 5.6 (усредненные фотоэлектрические параметры представлены в Таблице П5.3 Приложения В). 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 [144]. Однако оба метода не привели к увеличению КПД. Возможно, небольшая толщина пленок (~50 нм), оптимальная для работы данных однокомпонентных ОСЭ [108], затрудняет их упорядочение, наблюдаемое в более толстых пленках.

а)



б)



в)

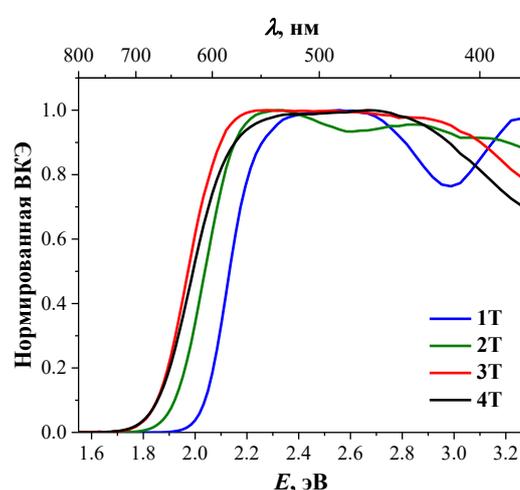


Рисунок 5.8. (а) ВАХ однокомпонентных ОСЭ на основе 0Т-4Т при освещении (100 мВт/см^2 , спектр AM1.5G), (б) соответствующие спектры ВКЭ ОСЭ, (в) нормированные спектры ВКЭ ОСЭ.

Таблица 5.6. Лучшие фотоэлектрические характеристики однокомпонентных ОСЭ на основе 0Т-4Т при освещении (100 мВт/см^2 , спектр AM1.5G), максимальные значения ВКЭ.

Материал активного слоя	$J_{\text{кз}}$, мА/см^2	$J_{\text{кз ВКЭ}}^{\text{а}}$, мА/см^2	$V_{\text{хх}}$, В	Φ_3 , %	КПД, %	ВКЭ, %
0Т	- ^б	-	-	-	-	-
1Т	0.25	0.20	1.08	22.1	0.06	1.9

2Т	1.70	1.55	1.13	24.3	0.47	11.8
3Т	3.21	2.85	1.14	26.0	0.95	19.5
4Т	3.64	3.16	1.03	29.0	1.09	22.6

Примечание: ^a $J_{кз}$ ВКЭ – это плотность тока короткого замыкания, рассчитанная из спектра ВКЭ. ^b Эти устройства не показали фототока.

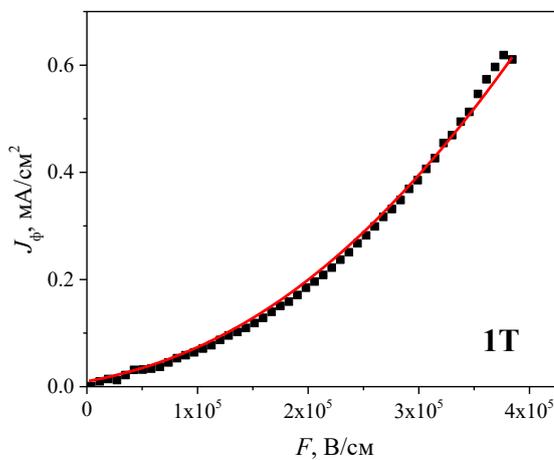
Как и ожидалось, однокомпонентные ОСЭ на основе 0Т оказались нерабочими, что связано с отсутствием наблюдаемого электронного транспорта. Другие однокомпонентные ОСЭ различаются в основном по $J_{кз}$ и $V_{хх}$, в то время как значения ФЗ практически одинаковы (~ 25%). Низкие ФЗ можно объяснить сильной зависимостью эффективности фотогенерации зарядов от электрического поля, поскольку плотность тока не насыщается при отрицательных напряжениях (Рисунок 5.8а). Значения $V_{хх}$ однокомпонентных ОСЭ на основе 1Т, 2Т, 3Т и 4Т среди наиболее высоких для подобных ОСЭ [23]. ОСЭ на основе 1Т показали более низкий уровень $V_{хх}$, что не соответствует наибольшей ширине запрещенной зоны 2.06 эВ в рассматриваемом ряду [144]. Это может быть связано с повышенными рекомбинационными потерями из-за менее эффективного транспорта зарядов. Значения $J_{кз}$ монотонно возрастают с увеличением длины олиготиофенового π -спейсера от 1 до 4 фрагментов. Значения $J_{кз}$, рассчитанные по спектрам ВКЭ, хорошо согласуются со значениями $J_{кз}$, полученными из ВАХ (Таблица 5.6). Устройства на основе 3Т и 4Т показали наиболее сдвинутые в красную область спектры ВКЭ (Рисунок 5.8в), причем последние имели самые высокие значения ВКЭ (Рисунок 5.8б, Таблица 5.6), что привело к наибольшему значению $J_{кз}$. Напротив, устройства на основе 1Т продемонстрировали наиболее сдвинутый в синюю область спектр ВКЭ и наименьшие значения ВКЭ и, следовательно, наименьшее значение $J_{кз}$. Таким образом, выявлена тенденция повышения эффективности однокомпонентных ОСЭ на основе рассматриваемого ряда молекул с увеличением длины π -спейсера, что согласуется с выводами Главы 4. В самом деле, согласно полевому механизму генерации зарядов [24], чем более пространственно разделены донорные и

акцепторные фрагменты, тем легче внутримолекулярные экситоны разделяются под действием приложенного электрического поля.

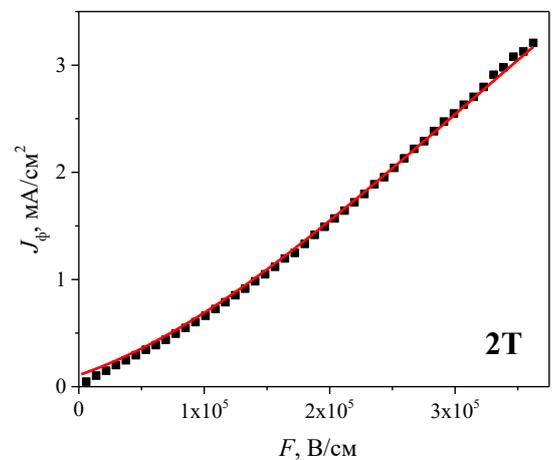
5.5.3. Эффективность генерации зарядов

Для однокомпонентных ОСЭ на основе 1Т-4Т плотность тока не насыщается при отрицательных напряжениях, что указывает на сильную зависимость эффективности фотогенерации зарядов от электрического поля. На Рисунке 5.9 показан фототок, полученный из ВАХ (Рисунок 5.8а) и построенный как функция внутреннего электрического поля (F). Фототок был рассчитан как разность между плотностью тока при освещении и в темноте. Внутреннее поле было рассчитано как $F=(V_{BI}-V)/d$, где d -толщина активного слоя, а V_{BI} – встроенное напряжение, которое равно напряжению, при котором фототок равен нулю.

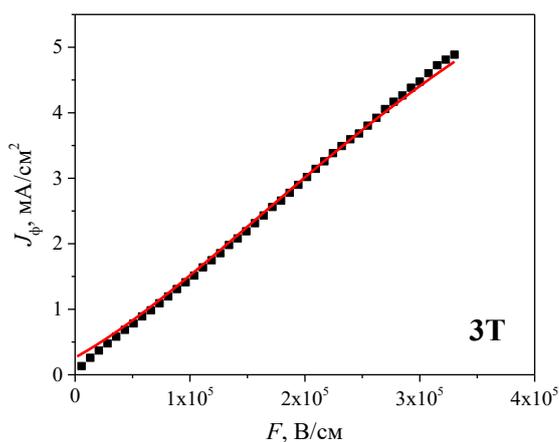
а)



б)



в)



г)

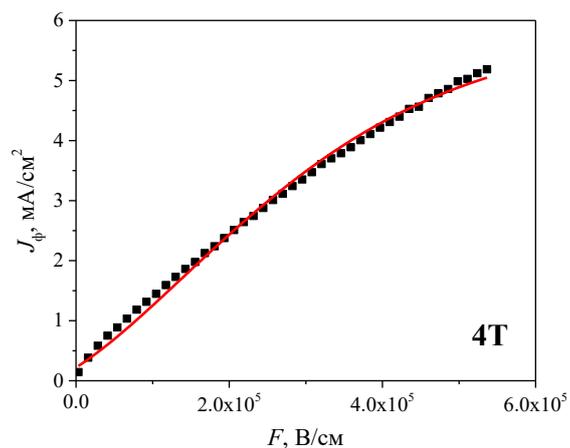


Рисунок 5.9. Зависимости фототока от электрического поля (черные квадраты) и аппроксимации по модели Онзагера (сплошные линии) (Формула 5.5) для 1Т (а), 2Т (б), 3Т (в) и 4Т (г). Следует обратить внимание на ненулевой выход зарядов при нулевом электрическом поле, что находится в соответствии с моделью Онзагера.

Как было показано в Главе 4, полевая зависимость фототока однокомпонентных ОСЭ на основе $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ (отличается от 2Т только алкильными концевыми группами) была хорошо описана линеаризованной моделью Онзагера, которая объяснила сильную полевую зависимость эффективности фотогенерации зарядов. Однако там не изучалось влияние длины π -спейсера между донорными и акцепторными фрагментами на начальное внутрипарное разделение.

Выход диссоциации зарядовой пары в соответствии с моделью Онзагера определяется по Формуле 1.1. В Формуле 1.1 принято $\varepsilon = 3$, $T = 295$ К. Фототок как функцию внутреннего поля можно рассчитать так:

$$J_{\phi}(F) = J_{\max} \varphi(F), \quad (5.4)$$

где J_{\max} – теоретически максимальный ток, рассчитанный из поглощения пленки, $A(\lambda)$ (Рисунок 5.10): $J_{\max} = \frac{q}{hc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) A(\lambda) \lambda d\lambda$ ($\lambda_1 = 350$ нм, $\lambda_2 = 700$ нм), где

$I(\lambda)$ – AM1.5G спектр. Расчеты дали следующие значения J_{\max} : 6.79 мА/см² для 1Т, 7.70 мА/см² для 2Т, 7.91 мА/см² для 3Т, 5.85 мА/см² для 4Т.

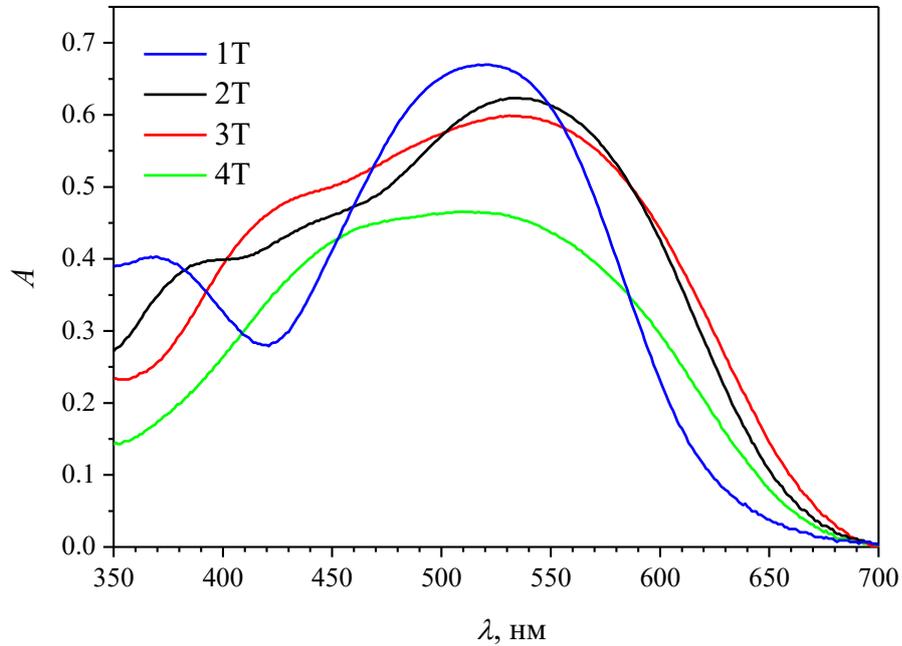


Рисунок 5.10. Поглощение ($A(\lambda)$) пленок 1Т – 4Т [144].

Так как пленки 0Т – 4Т преимущественно аморфные, среднее значение $\cos \theta$ было принято равным нулю. Таким образом, из Формул 1.1 и 5.4 имеем:

$$J_{\phi}(F) = J_{\max} \cdot e^{-r_c/r_0} \cdot e^{-\beta r_0} \cdot \sum_m \sum_{n=0}^N \frac{(r_c / r_0)^m}{m!} \cdot \frac{(\beta r_0)^{m+n}}{(m+n)!}, \quad (5.5)$$

где $N=20$ – достаточное количество членов суммы для удовлетворительной точности для используемого диапазона полей ($10^3 - 10^6$ В/см).

Аппроксимируя экспериментальные данные (Рисунок 5.9) по Формуле 5.5, находим начальное внутрипарное разделение зарядов r_0 (Таблица 5.7). Следует иметь в виду, что диссоциируют как внутримолекулярные, так и межмолекулярные СТ экситоны.

Таблица 5.7. Начальное внутриварное разделение зарядов r_0 и его отношение к кулоновскому радиусу r_c .

Материал активного слоя	r_0 , нм	r_c/r_0
1Т	2.9	6.5
2Т	4.4	4.3
3Т	5.5	3.4
4Т	5.8	3.2

Таким образом получено, что увеличение количества тиофенов между донорным и акцепторным блоками в серии 1Т → 2Т → 3Т → 4Т приводит к увеличению r_0 : 2.9 нм → 4.4 нм → 5.5 нм → 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 СТ экситонов, способствуя разделению зарядов. 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 СТ экситон на пару свободных зарядов. Дополнительная энергия может быть получена из приложенного электрического поля. Это объясняет сильную полевую зависимость фотогенерации зарядов.

Следует обратить внимание, что аппроксимация экспериментальных данных Рисунка 5.9 также была выполнена в соответствии с моделью Онзагера-Брауна, которая обычно хорошо описывает Д-А системы. Выход диссоциации зарядовой пары в соответствии с моделью Онзагера-Брауна определяется по Формулам 1.3 и 1.4. Таким образом, аналогично получаем выражение для фототока:

$$J_{\phi}(F) = \frac{J_{\max}}{1 + \left(\frac{3\mu q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_0^3 k_f} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \cdot \frac{J_1(2\sqrt{-2b})}{\sqrt{-2b}} \right)^{-1}}, \quad (5.6)$$

Попытка аппроксимировать экспериментальные данные (Рисунок 5.9) по Формуле 5.6 не дала хорошей аппроксимации:

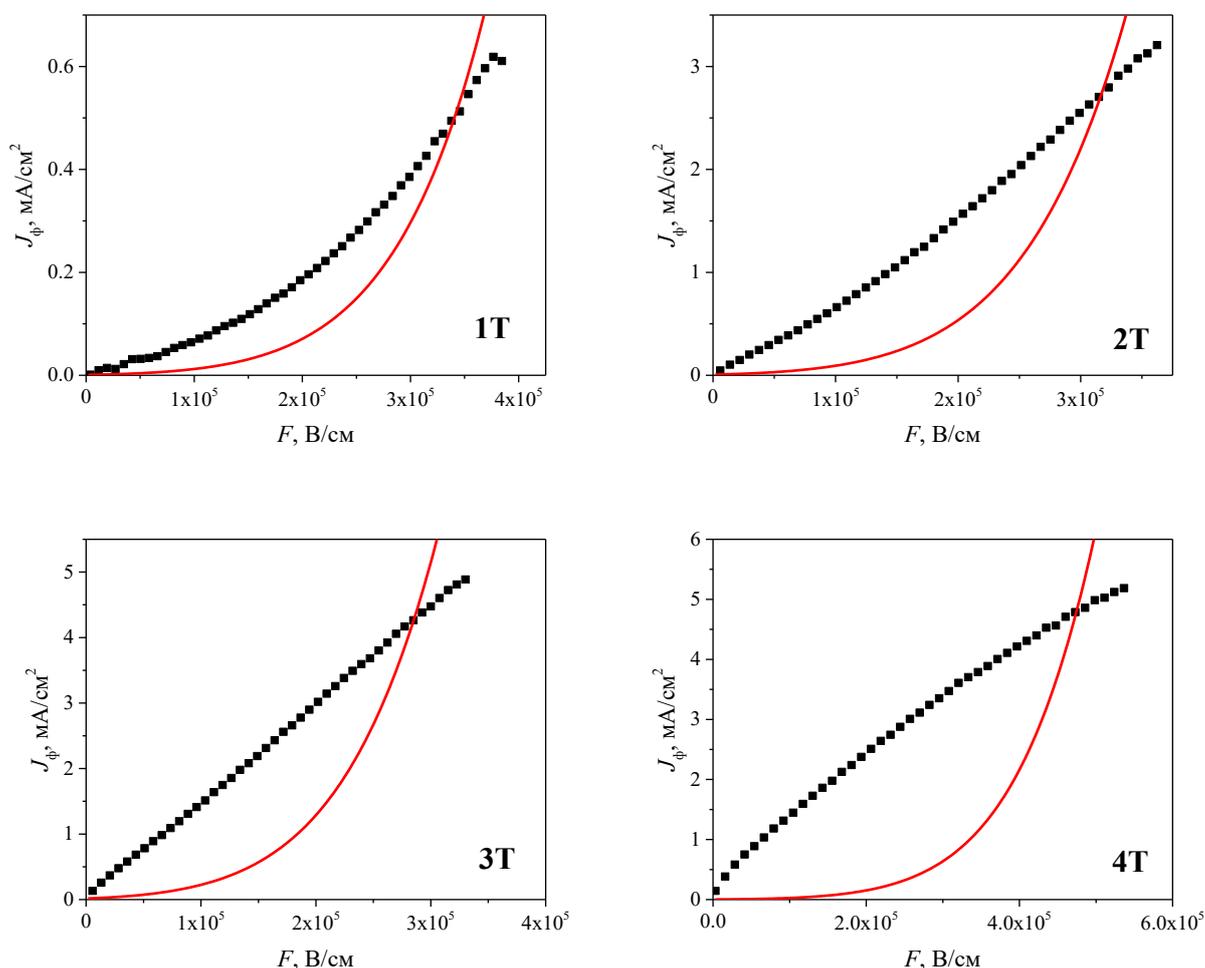


Рисунок 5.11. Зависимости фототока от электрического поля (черные квадраты) и аппроксимации по модели Онзагера-Брауна (сплошные линии) (Формула 5.6) для 1Т (а), 2Т (б), 3Т (в) и 4Т (г).

Как видно, эта модель дала сильную недооценку фототока в 1Т-4Т при малых электрических полях. Наиболее вероятная причина этого заключается в том, что, в отличие от устройств с Д-А гетеропереходом, где самое низкое состояние СТ – промежуточное состояние на пути экситон-свободный заряд – лежит намного ниже по энергии состояния экситона, в данных однокомпонентных ОСЭ внутримолекулярные и межмолекулярные экситоны являются СТ экситонами, и предполагается, что они близки по энергии. Последнее поддерживается данными рентгеноструктурного анализа [144]:

расстояния между донорными и акцепторными фрагментами одной молекулы и между донорными и акцепторными фрагментами соседних молекул близки. Таким образом, можно заключить, что модель Онзагера адекватно описывает фотогенерацию свободных зарядов в данных однокомпонентных ОСЭ.

5.5.4. Гетеропереходные ОСЭ

На Рисунке 5.12 сравниваются ВАХ и спектры ВКЭ гетеропереходных ОСЭ на основе 0Т-3Т в смесях с PC₇₁BM, а их фотоэлектрические характеристики обобщены в Таблице 5.8 (усредненные фотоэлектрические параметры представлены в Таблице П5.4 Приложения В). Из-за плохой растворимости 4Т не удалось изготовить рабочие устройства на основе 4Т:PC₇₁BM. Сравнивались гетеропереходные ОСЭ с оптимальными массовыми соотношениями донор:акцептор в активном слое, поскольку 0Т–3Т имеют значительно различающиеся молекулярные массы (данные оптимизации представлены в Приложении В, Рисунки П5.34–П5.36). Отжиги к гетеропереходным устройствам не применялись, так как они были бесполезны для однокомпонентных и подобных гетеропереходных ОСЭ, как сообщалось в работах [95; 108].

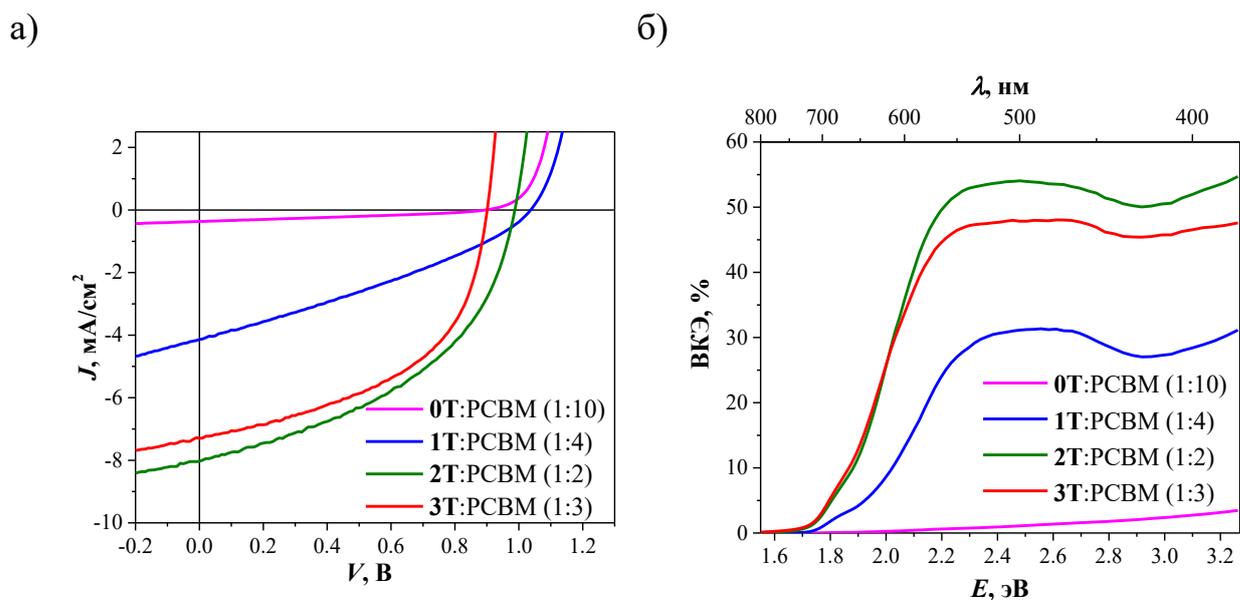


Рисунок 5.12. (а) ВАХ гетеропереходных ОСЭ на основе 0Т-3Т в смесях с PC₇₁BM (в скобках указано массовое соотношение донор:акцептор) при

освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G), (б) соответствующие спектры ВКЭ ОСЭ.

Таблица 5.8. Лучшие фотоэлектрические характеристики гетеропереходных ОСЭ на основе 0Т-3Т в смесях с РС₇₁ВМ (в скобках указано массовое соотношение донор:акцептор) при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G), максимальные значения ВКЭ, дырочные подвижности в смесях.

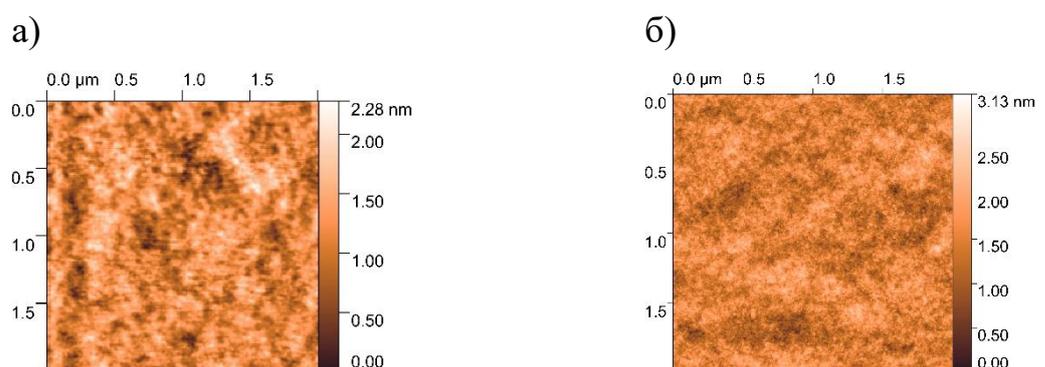
Материал активного слоя	$J_{\text{кз}}$, мА/см ²	$J_{\text{кз ВКЭ}}^{\text{а}}$, мА/см ²	$V_{\text{хх}}$, В	ФЗ, %	КПД, %	ВКЭ, %	$\mu_{\text{h}} \cdot 10^{-4}$, см ² /В·с
0Т:РС ₇₁ ВМ (1:10)	0.37	0.18	0.89	31.1	0.10	3.5	4.3±0.4
1Т:РС ₇₁ ВМ (1:4)	4.14	3.87	1.04	31.8	1.37	31.3	4.9±1.7
2Т:РС ₇₁ ВМ (1:2)	8.03	7.68	0.99	45.1	3.59	54.7	9.8±1.1
3Т:РС ₇₁ ВМ (1:3)	7.30	7.06	0.90	50.5	3.31	48.0	9.7±2.7

Примечание: ^а $J_{\text{кз ВКЭ}}$ – это плотность тока короткого замыкания, рассчитанная из спектра ВКЭ.

КПД гетеропереходных ОСЭ следовали немного другой тенденции в отличие от однокомпонентных ОСЭ: π-спейсер из двух тиофеновых фрагментов оказался оптимальным для наибольшей эффективности ОСЭ на основе смесей с РС₇₁ВМ. ОСЭ на основе 2Т имели самое высокое значение $J_{\text{кз}}$ в соответствии с самым высоким значением ВКЭ. Различные значения $V_{\text{хх}}$ соответствуют различным энергиям ВЗМО молекул 0Т-4Т [144]. Низкое значение $V_{\text{хх}}$ ОСЭ на основе смеси 0Т:РС₇₁ВМ может быть связано со слишком низкой массовой долей донора в смеси.

Различные характеристики гетеропереходных ОСЭ на основе 0Т–3Т, а именно: различные значения $J_{\text{кз}}$, ВКЭ и ФЗ, могут быть объяснены

соответствующими различиями в длинах диффузии экситонов и подвижностях зарядов, как описано ниже. Действительно, лучшая эффективность гетеропереходных ОСЭ на основе 2Т по сравнению с ОСЭ на основе 3Т может быть объяснена большей длиной диффузии экситонов в 2Т [144]. Данные АСМ (Рисунок 5.13) для пленок из смесей 0Т–3Т с PC₇₁BM продемонстрировали гладкие поверхности с практически неразличимыми морфологиями, что является признаком несущественных различий в объемной морфологии. Измерение дырочных подвижностей в смесях (Рисунки П5.30 – П5.33 Приложения В, Таблица 5.8) показало, что смеси на основе 2Т и 3Т имеют самые высокие дырочные подвижности, что находится в соответствии с данными дырочного транспорта в однокомпонентных пленках (Таблица 5.5) и самыми высокими значениями $J_{кз}$ и ФЭ соответствующих гетеропереходных ОСЭ. Примечательно, что пленки на основе смесей продемонстрировали более высокие дырочные подвижности, чем однокомпонентные пленки. Аналогичное улучшение дырочного транспорта в смесях наблюдалось ранее в полимер-фуллереновых смесях, что объяснялось более благоприятной упаковкой полимера в донорной фазе [28]. Предполагалось, что во всех исследованных смесях электронные подвижности примерно одинаковы, поскольку они определяются в основном PC₇₁BM.



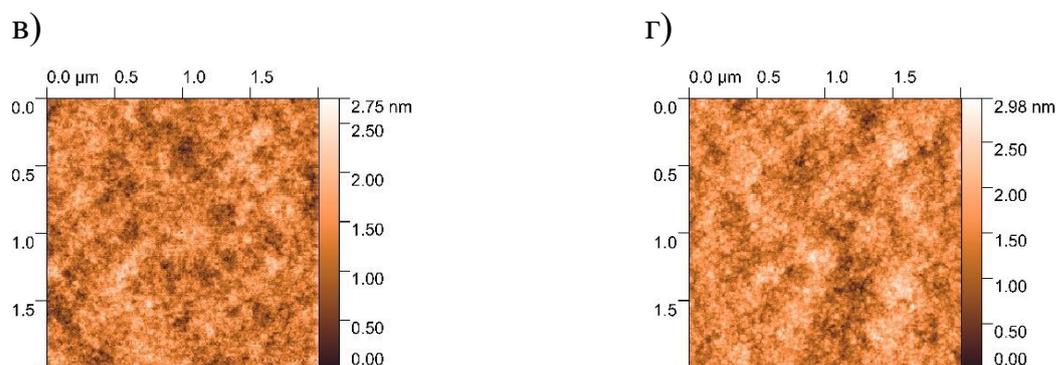


Рисунок 5.13. Морфология поверхности (скан АСМ) пленок 0Т:РС₇₁ВМ (1:10), RMS=0.31 нм (а); 1Т:РС₇₁ВМ (1:4), RMS=0.33 нм (б); 2Т:РС₇₁ВМ (1:2), RMS=0.36 нм (в); 3Т:РС₇₁ВМ (1:3), RMS=0.39 нм (г).

5.6. Основные результаты и выводы раздела II

Таким образом, была изучена серия звездообразных молекул Д-(π -А)₃ на основе трифениламина, отличающихся количеством тиофенов в лучах от 0 до 4. Пленки 1Т–4Т продемонстрировали относительно сбалансированный амбиполярный транспорт зарядов и работу в однокомпонентных ОСЭ, которые имели высокие $V_{\text{хх}}$ (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. Последнее значение среди самых высоких для однокомпонентных ОСЭ на основе сопряженных Д-А малых молекул. Данные результаты подтверждаются расчетами по теории Онзагера, а также экспериментами по фотолюминесцентной спектроскопии с временным разрешением, которые показали, что чем более пространственно разделены донорные и акцепторные фрагменты, то есть чем длиннее π -спейсер, тем эффективнее происходит диссоциация внутри- и межмолекулярных экситонов и, следовательно, генерируется больше свободных зарядов. В целом тенденция увеличения КПД с удлинением π -спейсера сохраняется и для гетеропереходных ОСЭ с РС₇₁ВМ в качестве акцептора.

Из полученных результатов можно заключить, что длина сопряженного π -спейсера в Д-А звездообразных малых молекулах сильно влияет на фотофизические свойства пленок, транспорт зарядов и эффективность ОСЭ. Ожидается, что данные результаты будут способствовать дальнейшему развитию Д-А малых молекул для высокоэффективных органических оптоэлектронных устройств.

ГЛАВА 6. Влияние химической структуры линейных молекул на фотоэлектрические характеристики гетеропереходных нефуллереновых ОСЭ

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 этилдицианоацетатные (CNA) акцепторные группы. Их фотовольтаические свойства в смесях с популярными нефуллереновыми акцепторами IDIC и Y6 были исследованы и сравнены. Представленные в данной главе результаты опубликованы в работе [161].

6.1. Введение к главе 6

Олиготиофены являются широко используемым классом сопряженных соединений благодаря относительно простому синтезу, хорошему транспорту зарядов, термической и термоокислительной стабильностям, а также благодаря способности контролировать комплекс оптических и электрохимических свойств за счет изменения длины олиготиофенового фрагмента [95; 146; 162–164]. В работе [165] было показано, что Д-А олиготиофены с нечетным числом тиофеновых звеньев и концевыми алкилдицианороданиновыми группами обладают лучшими характеристиками ОСЭ на основе смесей с фуллереновым акцептором по сравнению с аналогичными молекулами, содержащими четное число звеньев. Однако активный протон в винильном фрагменте алкилдицианороданиновых групп может снижать их электрохимическую стабильность [130]. Доказано, что алкилдициановинильные группы повышают электрохимическую стабильность малых Д-А молекул [44; 166]. До настоящей работы об олиготиофенах с алкилдициановинильными акцепторными группами не сообщалось.

В настоящее время нефуллереновые акцепторы являются основным направлением исследований среди гетеропереходных ОСЭ. Основным

преимуществом нефуллереновых акцепторов по сравнению с фуллереновыми является способность настраивать оптические свойства и уровни энергий НСМО и ВЗМО без существенных потерь в растворимости и эффективности. Развитие нефуллереновых акцепторов в последнее время привело к резкому росту КПД ОСЭ, значения которого достигли 18% [1; 167]. В связи с интенсивным развитием нефуллереновых акцепторов поиск новых подходящих донорных материалов для них стал актуальной задачей [168; 169]. Донорные молекулы должны иметь дополнительный по отношению к акцептору спектр поглощения и подходящие уровни энергий НСМО и ВЗМО, высокую стабильность и хорошую растворимость в органических растворителях, а также соответствующую морфологию в смесях с акцептором. Было показано, что Д-А олиготиофены являются перспективным классом донорных материалов для фуллереновых ОСЭ, в то время как их исследование в нефуллереновых ОСЭ было недостаточно широким [170]. Поэтому разработка и исследование новых Д-А олиготиофенов для нефуллереновых ОСЭ актуальны. Необходимо выявить для них корреляции между структурой, свойствами и эффективностью устройств и найти наиболее перспективные направления молекулярного дизайна для ускорения дальнейшего прогресса в этой области.

В данной главе представлены результаты исследования Д-А олиготиофенов (5T-DCV, 7T-DCV, 5T-CNA, 7T-CNA), содержащих либо пять (5T), либо семь (7T) сопряженных тиофеновых звеньев и имеющих на концах метилдициановинильные (DCV) или этилдицианоацетатные (CNA) акцепторные группы (Рисунок 6.1). Их сравнительный анализ позволил определить влияние длины сопряжения и типа акцепторных групп на их фотовольтаические свойства в нефуллереновых ОСЭ.

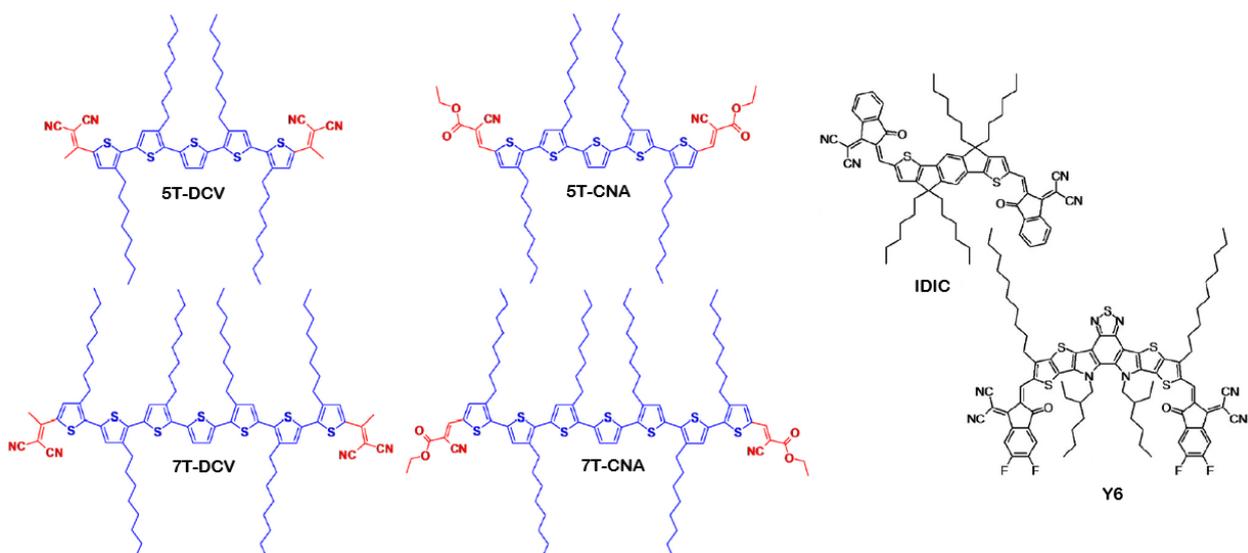


Рисунок 6.1. Химические структуры Д-А олиготиофенов 5Т-DCV, 7Т-DCV, 5Т-CNA, 7Т-CNA и нефуллереновых акцепторов IDIC и Y6.

6.2. Результаты и обсуждение

Экспериментальные детали

Активный слой наносился методом спинкоатинга при скорости вращения 3000 об/мин из раствора в хлороформе с концентрацией 10 г/л (полученная толщина составила 100 ± 10 нм). После нанесения активный слой подвергался термическому отжигу (в течение 10 минут) при 90 °С для 5Т-CNA:Y6, при 105 °С для (5,7)Т-DCV:IDIC, при 110 °С для 7Т-CNA:Y6 и при 120 °С для (5,7)Т-CNA:IDIC в условиях инертной атмосферы.

Результаты

Для исследования в смесях с олиготиофенами были выбраны два хорошо известных нефуллереновых акцептора IDIC и Y6 (Рисунок 6.1) [171–173]. Данные ДСК [161] 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 5T-DCV:IDIC и 7T-DCV:IDIC (Рисунок Пб.1 Приложения Г) и 120°C для смесей 5T-CNA:IDIC и 7T-CNA:IDIC (Рисунок Пб.2 Приложения Г), что согласуется с данными ДСК. 5T-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 внешней квантовой эффективности гетеропереходных ОСЭ на основе смесей олиготиофенов с IDIC. Фотоэлектрические параметры обобщены в Таблице 6.1 (усредненные фотоэлектрические параметры представлены в Таблице Пб.1 Приложения Г). Сравнивались лучшие ОСЭ с точки зрения КПД. 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 (Рисунки Пб.3 и Пб.4 Приложения Г).

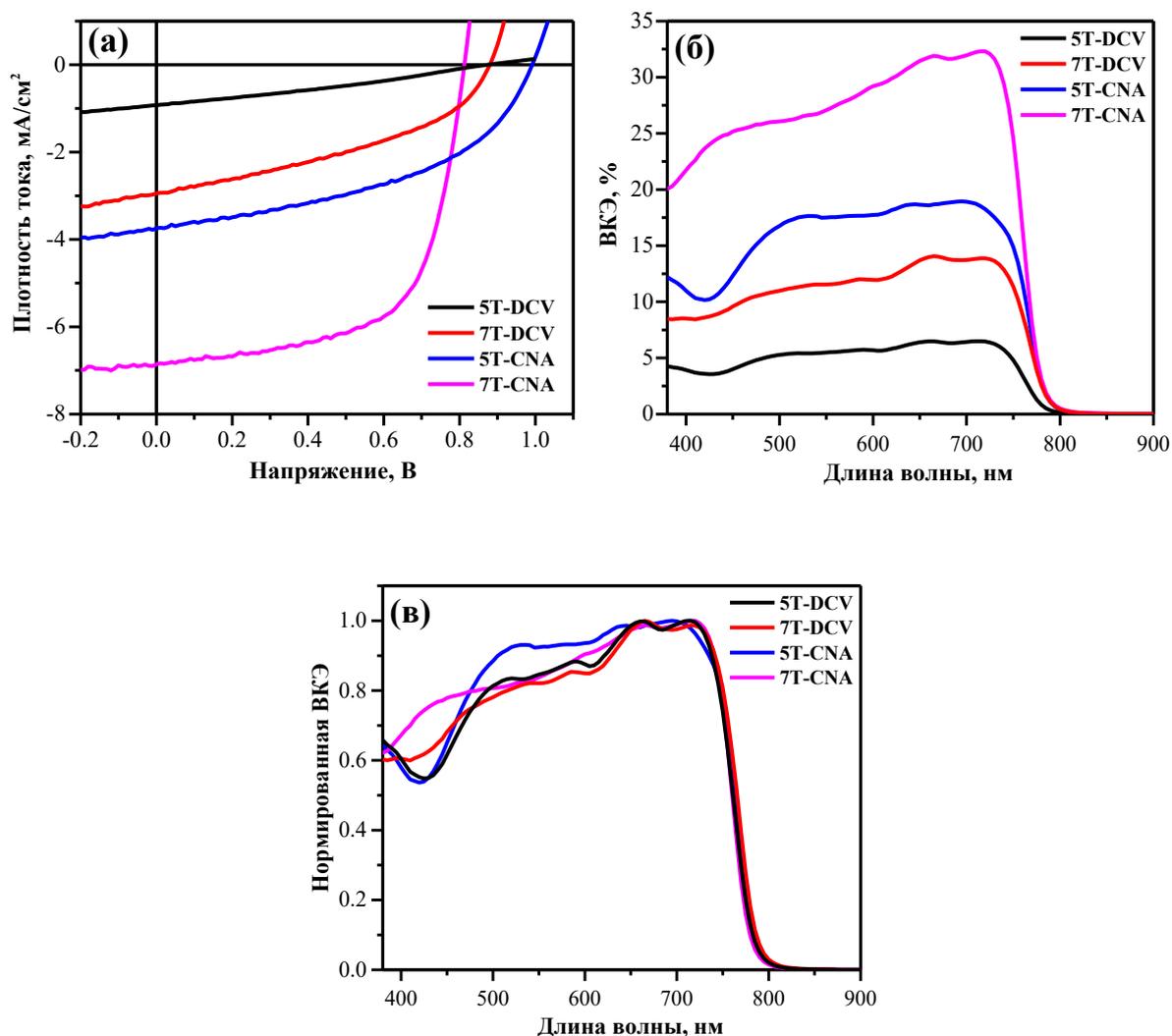


Рисунок 6.2. (а) ВАХ гетеропереходных ОСЭ на основе смесей олиготиофенов с IDIC при освещении (100 мВт/см^2 , спектр AM1.5G), (б) соответствующие спектры ВКЭ ОСЭ, (в) нормированные спектры ВКЭ ОСЭ.

Таблица 6.1. Лучшие фотоэлектрические характеристики гетеропереходных ОСЭ на основе смесей олиготиофенов с IDIC при освещении (100 мВт/см^2 , спектр AM1.5G), максимальные значения ВКЭ и относительные потери в напряжении (RVL).

Материал активного слоя	$J_{\text{кз}}$, мА/см^2	$J_{\text{кз ВКЭ}}^{\text{а}}$, мА/см^2	$V_{\text{хх}}$, В	ФЗ, %	КПД, %	ВКЭ, %	RVL ^б , %
5T-DCV:IDIC	0.93	1.34	0.87	29.8	0.24	6.5	43
7T-DCV:IDIC	2.95	2.92	0.88	40.3	1.04	14.1	36

5T-CNA:IDIC	3.75	4.08	0.99	46.3	1.72	18.9	34
7T-CNA:IDIC	6.86	6.89	0.81	63.3	3.52	32.3	40

Примечание: ${}^a J_{\text{кз ВКЭ}}$ – это плотность тока короткого замыкания, рассчитанная из спектра ВКЭ; ${}^b \text{RVL} = \frac{(\text{НСМО}_A - \text{ВЗМО}_D) / q - V_{\text{xx}}}{(\text{НСМО}_A - \text{ВЗМО}_D) / q}$.

Токи короткого замыкания и максимальные значения ВКЭ растут с увеличением числа тиофеновых фрагментов для обоих типов акцепторных групп. Токи короткого замыкания, рассчитанные из спектров ВКЭ, согласуются с рассчитанными из ВАХ. 7T-CNA:IDIC показывает наибольшие значения ВКЭ в синей части спектра (~400–450 нм, Рисунок 6.2в). 5T-CNA:IDIC выделяется в диапазоне 480–630 нм, что может быть связано с эффектом отжига в парах растворителя, поскольку это была единственная смесь, на фотовольтаические свойства которой положительно повлияла эта обработка. Красная часть спектров ВКЭ одинакова для всех устройств из-за поглощения IDIC в этом диапазоне (Рисунок 6.2в). Более низкие значения нормированной ВКЭ в полосе поглощения донора (в синей части спектров) можно объяснить меньшей разницей в уровнях энергии НСМО между IDIC и 7T-DCV по сравнению с 7T-CNA [161], что могло привести к менее эффективной диссоциации экситонов, генерируемых в фазе донора.

Основываясь на значениях энергий ВЗМО доноров [161], можно ожидать наибольшее значение V_{xx} для смеси 5T-DCV:IDIC, поскольку 5T-DCV имеет самую низкую энергию ВЗМО. Однако из-за высоких потерь V_{xx} составляет всего 0.87 В по сравнению с 0.99 В для 5T-CNA:IDIC, хотя 5T-CNA имеет очень близкую энергию ВЗМО. Разница между энергиями ВЗМО для 5T-CNA и 7T-CNA составляет 0.16 эВ, поэтому такая же разница ожидается в V_{xx} ОСЭ на основе 5T-CNA:IDIC и 7T-CNA:IDIC. Однако бóльшая разница в V_{xx} (0.18 В) указывает на дополнительные потери в 7T-CNA:IDIC.

На Рисунке 6.2в показано, что самые высокие значения ВКЭ достигаются в красной части спектра, где доминирует поглощение IDIC. При этом энергии ВЗМО 5T-DCV, 5T-CNA и IDIC близки, и разницы в 0.26–0.27

эВ может быть недостаточно для эффективного разделения экситонов [161]. Сочетание преобладающей генерации зарядов из экситонов, рожденных в фазе акцептора, и малой разницы между энергиями ВЗМО донора и акцептора может объяснить низкие значения $J_{\text{кз}}$ в этих смесях. Смеси с молекулами с 7Т имеют бóльшую разность энергий ВЗМО (0.43 эВ), что приводит к бóльшим значениям $J_{\text{кз}}$, по сравнению со смесями с молекулами с 5Т. Высокие относительные потери в напряжении RVL для 5Т-DCV:IDIC (Таблица 6.1) дополнительно объясняют наименьшее значение тока, указывающее на рекомбинационные потери [174].

Заметная разница в токах короткого замыкания и ФЗ ОСЭ на основе всех смесей может указывать на различия в морфологии активных слоев. Действительно, исследование методом АСМ выявило значительные различия в морфологии поверхности активных слоев и указало на признаки кристалличности исследованных пленок (Рисунок 6.3). Среднеквадратичная шероховатость (RMS) 3.44 нм для пленки 5Т-DCV:IDIC выше, чем для пленки 7Т-DCV:IDIC (1.14 нм). Эти значения согласуются со значениями энтальпии плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) олиготиофенов [161], указывающими на более высокую степень кристалличности 5Т-DCV. Наибольшая RMS 6.57 нм была обнаружена для смеси 5Т-СНА:IDIC, что можно объяснить эффектом дополнительного отжига в парах растворителя. Более высокое значение $\Delta H_{\text{пл}}$ 47 Дж/г для 7Т-СНА против 40 Дж/г для 7Т-DCV [161] соответствует более высокому значению RMS 1.58 нм для смеси 7Т-СНА:IDIC против 1.14 нм для смеси 7Т-DCV:IDIC. Кристалличность пленок также подтверждается сравнением морфологий поверхности, измеренных до и после термического (и в парах растворителя для 5Т-СНА:IDIC) отжига. Все отожженные активные слои имеют более высокую среднеквадратичную шероховатость по сравнению с неотожженными (Рисунок 6.3 и Рисунок П6.19 Приложения Г).

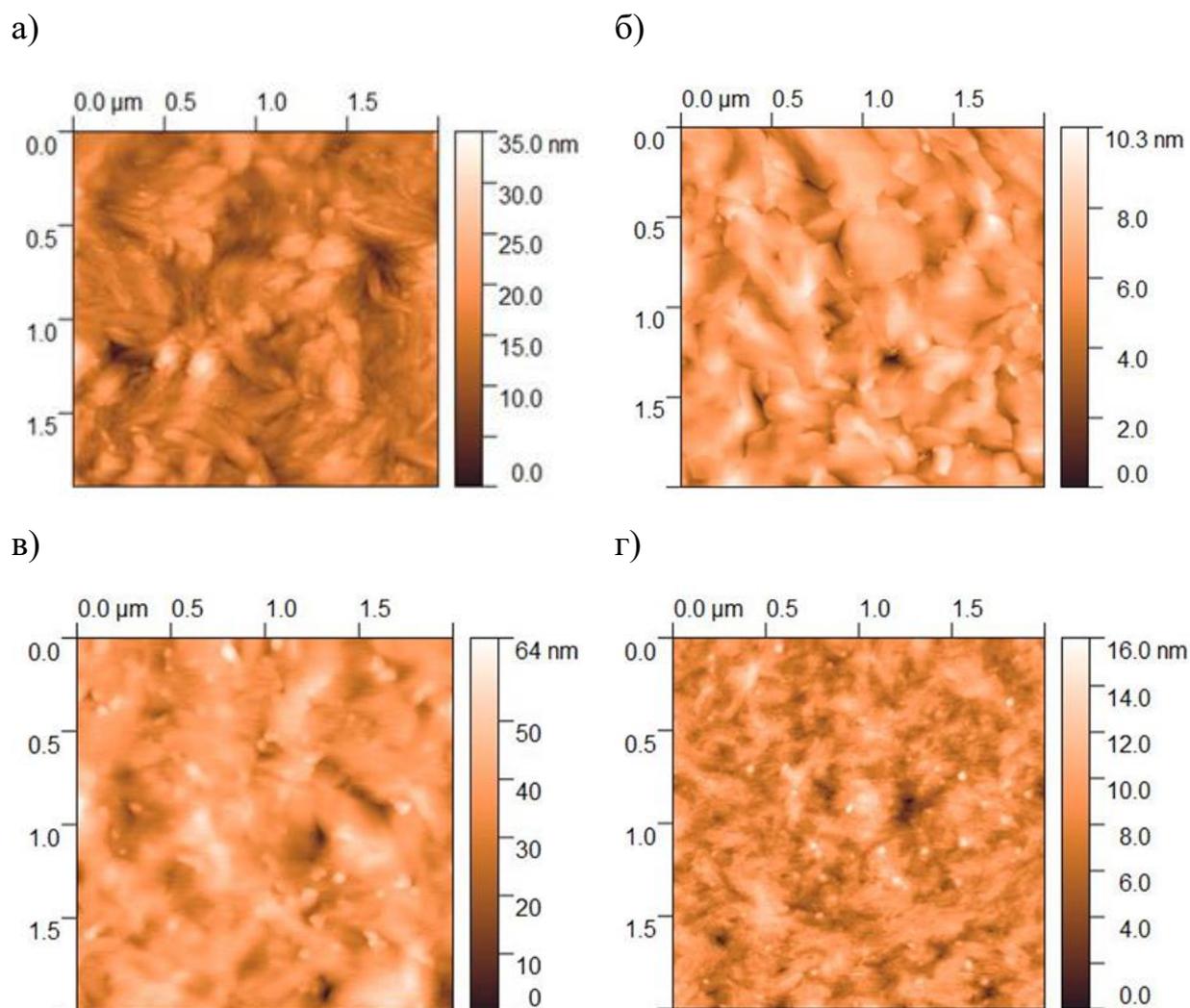


Рисунок 6.3. Морфология поверхности (скан АСМ) пленок после отжига (а) 5Т-DCV:IDIC, RMS = 3.44 нм; (б) 7Т-DCV:IDIC, RMS = 1.14 нм; (в) 5Т-CNA:IDIC, RMS = 6.57 нм; (г) 7Т-CNA:IDIC, RMS = 1.58 нм.

Различия в морфологии активного слоя могут приводить к различным подвижностям носителей заряда, поэтому они также были измерены методом тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) (ВАХ униполярных устройств представлены на Рисунках П6.7–10 и П6.13–16 Приложения Г). Подвижности электронов и дырок более или менее сопоставимы для всех смесей (Таблица 6.2), за исключением 7Т-CNA:IDIC. Наиболее разбалансированная подвижность зарядов для 7Т-CNA:IDIC может объяснить большие RVL для этой смеси [161]. В то же время значения $\mu_h/\mu_e \sim 1-10$ не

обязательно приводят к значительному снижению $J_{\text{кз}}$ и ФЗ, как было показано ранее [175; 176].

Таблица 6.2. Дырочная (μ_{h}) и электронная (μ_{e}) подвижности в смесях олиготиофен:IDIC.

Смесь	$\mu_{\text{h}} \cdot 10^{-4},$ $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	$\mu_{\text{e}} \cdot 10^{-5},$ $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	$\mu_{\text{h}}/\mu_{\text{e}}$
5T-DCV:IDIC	4.6±1.0	11.7±2.7	3.9
7T-DCV:IDIC	1.11±0.12	3.4±0.4	3.3
5T-CNA:IDIC	0.75±0.10	3.8±0.5	2.0
7T-CNA:IDIC	1.8±0.5	2.1±0.4	8.6

Первоначально эксперименты с ОСЭ на основе смесей олиготиофен:Y6 проводились с параметрами из литературных данных [177]: массовое соотношение донор:акцептор 1:1 и термический отжиг при 110°C (фотоэлектрические характеристики ОСЭ представлены в Таблице П6.2 Приложения Г). Результаты, полученные как с IDIC, так и с Y6, показали, что нефуллереновые ОСЭ на основе олиготиофенов с концевыми акцепторными группами DCV работают хуже по сравнению с ОСЭ на основе олиготиофенов с концевыми акцепторными группами CNA. Поскольку КПД ОСЭ на основе Y6 для одной и той же длины олиготиофена, но с разными акцепторными группами отличаются более чем в десять раз, дальнейшее исследование и оптимизация ОСЭ на основе Y6 были проведены только для молекул-доноров с концевыми группами CNA. ВАХ оптимизированных ОСЭ представлены на Рисунке 6.4, а соответствующие фотоэлектрические параметры обобщены в Таблице 6.3 (усредненные фотоэлектрические параметры представлены в Таблице П6.1 Приложения Г).

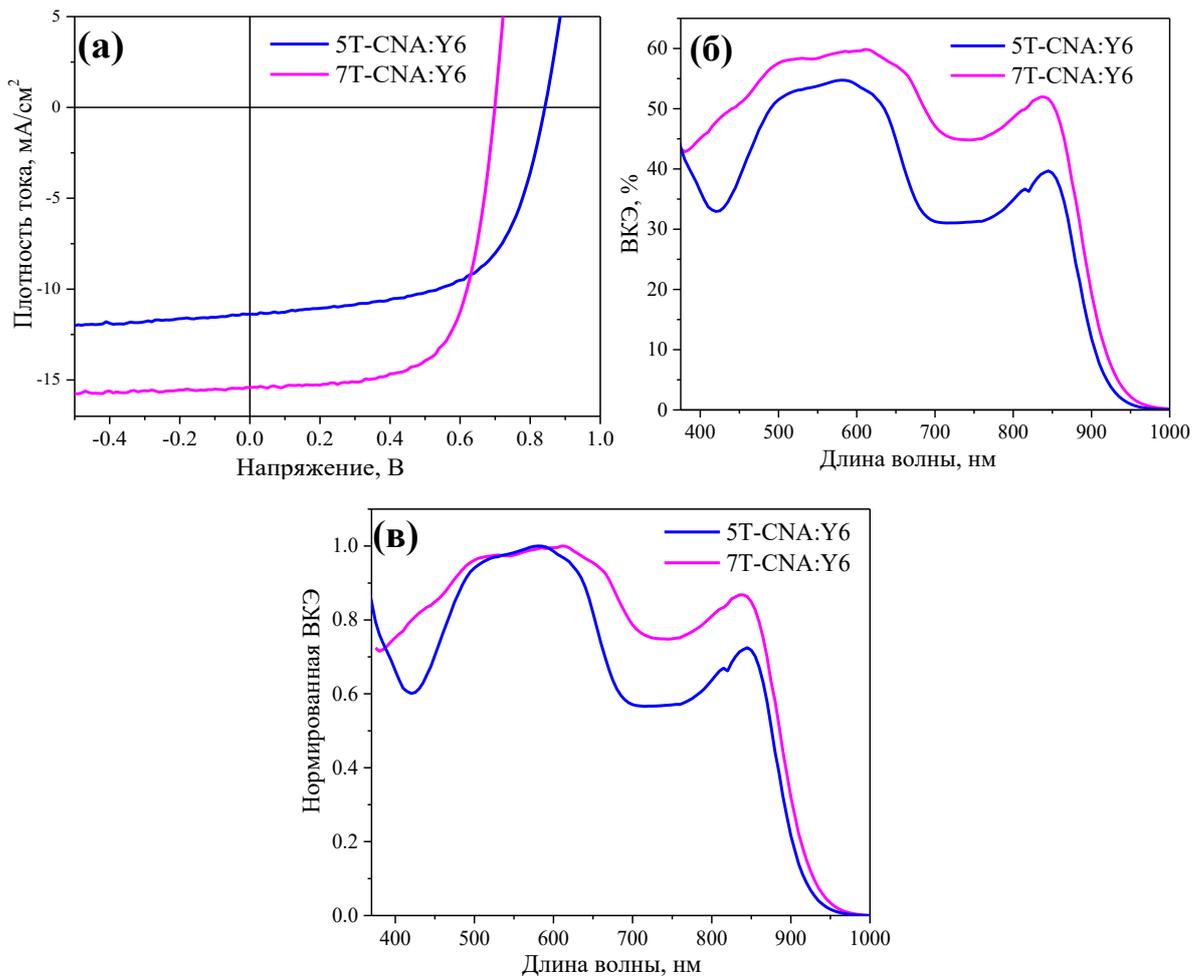


Рисунок 6.4. (а) ВАХ гетеропереходных ОСЭ на основе смесей олиготиофенов с Y6 при освещении (100 мВт/см^2 , спектр AM1.5G), (б) соответствующие спектры ВКЭ ОСЭ, (в) нормированные спектры ВКЭ ОСЭ.

Таблица 6.3. Лучшие фотоэлектрические характеристики гетеропереходных ОСЭ на основе смесей олиготиофенов с Y6 при освещении (100 мВт/см^2 , спектр AM1.5G), максимальные значения ВКЭ и относительные энергетические потери (RVL).

Материал активного слоя	$J_{\text{кз}}$, мА/см^2	$J_{\text{кз ВКЭ}}^{\text{а}}$, мА/см^2	$V_{\text{хх}}$, В	ФЗ, %	КПД, %	ВКЭ, %	$\text{RVL}^{\text{б}}$, %
5T-CNA:Y6	11.4	13.7	0.84	61.1	5.84	54.7	36
7T-CNA:Y6	15.4	17.1	0.70	66.7	7.20	59.8	40

Примечание: $^{\text{а}}J_{\text{кз ВКЭ}}$ — это плотность тока короткого замыкания,

$$\text{рассчитанная из спектра ВКЭ; } ^{\text{б}}\text{RVL} = \frac{(\text{НСМО}_{\text{А}} - \text{ВЗМО}_{\text{Д}}) / q - V_{\text{хх}}}{(\text{НСМО}_{\text{А}} - \text{ВЗМО}_{\text{Д}}) / q}.$$

Для обеих смесей оптимальное массовое соотношение донор:акцептор – 2:1 (Рисунок П6.5 Приложения Г). Без термического отжига ОСЭ показали очень 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 максимального уровня (Рисунок П6.6 Приложения Г). 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. Как для смесей с IDIC, так и для смесей с Y6, 7T-CNA превосходит 5T-CNA в $J_{кз}$, ФЗ, КПД и ВКЭ. Разница в абсолютных значениях ВКЭ для 7T-CNA:Y6 и 5T-CNA:Y6 заметно меньше, чем та же разница для 7T-CNA:IDIC и 5T-CNA:IDIC, что объясняет более близкие значения $J_{кз}$. Более низкие напряжения для смесей с Y6 по сравнению со смесями с IDIC можно объяснить более низкой энергией НСМО для Y6: -4.10 эВ против -3.91 эВ [161].

RVL для ОСЭ на основе 5T-CNA:IDIC и 5T-CNA:Y6 почти одинаковы, RVL для ОСЭ на основе 7T-CNA:IDIC и 7T-CNA:Y6 совпадают. Разница между энергиями ВЗМО олиготиофенов и нефуллереновых акцепторов составляет 0.3–0.4 эВ [161], что может быть недостаточно для эффективного разделения экситонов. Нормированные спектры ВКЭ (Рисунки 6.2в и 6.4в) имеют максимальное значение в полосе поглощения акцептора для смесей с IDIC и в полосе поглощения донора для смесей с Y6. Проблема разделения экситонов, рожденных в акцепторной фазе, менее очевидна для смесей с Y6 из-за большего вклада экситонов, рожденных в фазе донора, в отличие от смесей с IDIC.

На Рисунке 6.5 показана морфология поверхностей активного слоя для смесей с Y6. Полученные морфологии очень похожи друг на друга, как и соответствующие среднеквадратичные шероховатости. Это сходство соответствует близким значениям $J_{кз}$ и ФЗ. Термический отжиг смесей с Y6 оказывает менее заметное влияние на морфологию активного слоя по сравнению со смесями с IDIC (Рисунки 6.5 и П6.19д-е Приложения Г). RMS

увеличивается с 1.17 нм до 1.30 нм для 5Т-СНА:У6 и с 1.30 нм до 1.56 нм для 7Т-СНА:У6 после отжига.

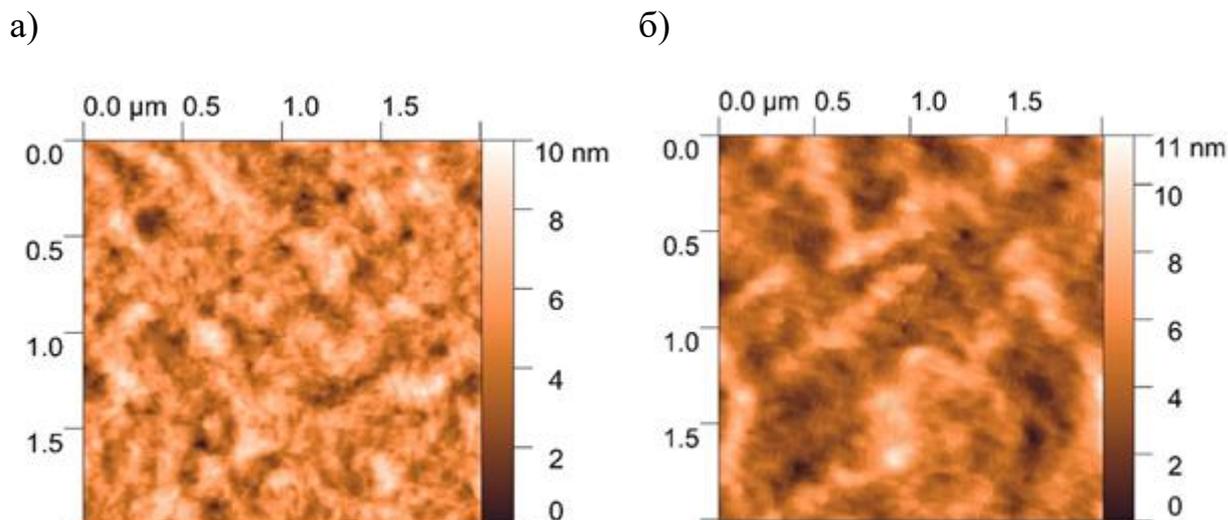


Рисунок 6.5. Морфология поверхности (скан АСМ) пленок после отжига (а) 5Т-СНА:У6, RMS = 1.30 нм; (б) 7Т-СНА:У6, RMS = 1.56 нм.

Для оптимизированных смесей были измерены подвижности дырок и электронов методом ТОПЗ (Рисунки П6.11–12 и П6.17–18 Приложения Г, Таблица 6.4). Подвижности электронов ожидаемо близки, потому что смеси имеют одинаковый материал акцептора, одинаковое соотношение донора и акцептора и схожую морфологию. Подвижности дырок и электронов в смесях с У6 выше и более сбалансированы, чем в смесях с IDIC. Более высокие значения подвижности носителей заряда можно объяснить более оптимальной морфологией. Более сбалансированные подвижности дырок и электронов снижают эффект пространственного заряда, что, в свою очередь, улучшает как ФЗ, так и $J_{кз}$.

Таблица 6.4. Дырочная (μ_h) и электронная (μ_e) подвижности в смесях олиготиофен:У6.

Смесь	$\mu_h \cdot 10^{-3},$ $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	$\mu_e \cdot 10^{-4},$ $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	μ_h/μ_e
5Т-СНА:У6	0.19±0.03	2.05±0.19	0.94
7Т-СНА:У6	1.08±0.12	2.71±0.18	3.97

6.3. Основные результаты и выводы главы 6

Были исследованы и сравнены фотовольтаические свойства серии Д-А олиготиофенов, различающихся типом акцепторной группы и длиной сопряжения. Все олиготиофены сочетают высокую растворимость со способностью образовывать кристаллические фазы. Увеличение длины сопряжения с 5Т до 7Т приводит к повышению энергии ВЗМО и уменьшению запрещенной зоны. Все олиготиофены, используемые в качестве донорных материалов в смесях с нефуллереновыми акцепторами IDIC и Y6, обладают по отношению к ним дополнительными спектрами поглощения, но демонстрируют различные характеристики в ОСЭ. Результаты ясно демонстрируют, что фотовольтаические параметры устройств на основе донорных молекул с фрагментами 7Т или CNA значительно превосходят таковые у устройств на основе аналогов с группами 5Т или DCV. Показано, что акцептор Y6 больше подходит для этих доноров. Таким образом, результаты позволили выявить влияние длины сопряжения и типа акцепторной группы на свойства и характеристики олиготиофенов в нефуллереновых ОСЭ. Выяснение взаимосвязей структура-свойства в этой серии олиготиофенов будет полезно для дальнейшего молекулярного проектирования эффективных донорных малых молекул для нефуллереновых ОСЭ и других связанных с ними оптоэлектронных применений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы работы заключаются в следующем:

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 РС₇₁ВМ с нормальной и инвертированной архитектурами устройств. Нормальная архитектура приводит к лучшим фотоэлектрическим характеристикам, в основном за счет более высоких напряжений холостого хода и факторов заполнения. 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 токами короткого замыкания, 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 напряжение холостого хода 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_{xx} (до 1.14 В). Значения $J_{кз}$ 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.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность:

научному руководителю Дмитрию Юрьевичу Паращуку за руководство работой и помощь на всех её этапах,

сотрудникам лаборатории Владимиру Васильевичу Бруевичу, Василию Андреевичу Труханову, Андрею Юрьевичу Сосореву за обучение, полезные обсуждения и ценные советы, Петру Сергеевичу Савченко за помощь в проведении экспериментов и обработке результатов,

коллективу химиков Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники из ИСПМ РАН под руководством Сергея Анатольевича Пономаренко за предоставление материалов,

а также всему коллективу Лаборатории органической электроники за поддержку и сотрудничество во время выполнения данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Green M.A., Dunlop E.D., Siefert G., Yoshita M., Kopidakis N., Bothe K., Hao X. Solar cell efficiency tables (Version 61)//*Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2023, Vol. 31, No. 1, P. 3-16.
2. Meng L., Zhang Y., Wan X., Li C., Zhang X., Wang Y., Ke X., Xiao Z., Ding L., Xia R., Yip H.-L., Cao Y., Chen Y. Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency//*Science*, 2018, Vol. 361, No. 6407, P. 1094-1098.
3. Liu Q., Jiang Y., Jin K., Qin J., Xu J., Li W., Xiong J., Liu J., Xiao Z., Sun K., Yang S., Zhang X., Ding L. 18% Efficiency organic solar cells//*Science Bulletin*, 2020, Vol. 65, No. 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//*Advanced Materials*, 2017, Vol. 29, No. 20, P. 1601674.
5. Guerrero A., Garcia-Belmonte G. Recent Advances to Understand Morphology Stability of Organic Photovoltaics//*Nano-Micro Letters*, 2017, Vol. 9, No. 1, P. 10.
6. Collins S.D., Ran N.A., Heiber M.C., Nguyen T.-Q. Small is Powerful: Recent Progress in Solution-Processed Small Molecule Solar Cells//*Advanced Energy Materials*, 2017, Vol. 7, No. 10, P. 1602242.
7. Bin H., Yao J., Yang Y., Angunawela I., Sun C., Gao L., Ye L., Qiu B., Xue L., Zhu C., Yang C., Zhang Z.-G., Ade H., Li Y. High-Efficiency All-Small-Molecule Organic Solar Cells Based on an Organic Molecule Donor with Alkylsilyl-Thienyl Conjugated Side Chains//*Advanced Materials*, 2018, Vol. 30, No. 27, P. 1706361.
8. Roncali J., Leriche P., Blanchard P. Molecular Materials for Organic Photovoltaics: Small is Beautiful//*Advanced Materials*, 2014, Vol. 26, No. 23, P. 3821-3838.
9. Bogdan A., Szolga L., Giurgi G.-I., Crişan A.P., Bogdan D., Hadsadee S., Jungsuttiwong S., Po R., Grosu I., Roncali J. Structure-properties relationships in triarylamine-based push-pull systems-C60 dyads as active material for single-material organic solar cells//*Dyes and Pigments*, 2021, Vol. 184, P. 108845.
10. Lucas S., Kammerer J., Pfanmöller M., Schröder R.R., He Y., Li N., Brabec C.J., Leydecker T., Samorì P., Marszalek T., Pisula W., Mena-Osteritz E., Bäuerle P. Molecular Donor-Acceptor Dyads for Efficient Single-Material Organic Solar Cells//*Solar RRL*, 2021, Vol. 5, No. 1, P. 2000653.
11. Kozlov O.V., Luponosov Y.N., Ponomarenko S.A., Kausch-Busies N., Paraschuk D.Y., Olivier Y., Beljonne D., Cornil J., Pshenichnikov M.S. Ultrafast Charge Generation Pathways in Photovoltaic Blends Based on Novel Star-Shaped Conjugated Molecules//*Advanced Energy Materials*, 2015, Vol. 5, No. 7, P. 1401657.
12. Li Y., Liu J.-Y., Zhao Y.-D., Cao Y.-C. Recent advancements of high efficient donor-acceptor type blue small molecule applied for OLEDs//*Materials Today*, 2017, Vol. 20, No. 5, P. 258-266.
13. Kanibolotsky A.L., Perepichka I.F., Skabara P.J. Star-shaped π -conjugated oligomers and their applications in organic electronics and photonics//*Chemical Society Reviews*, 2010, Vol. 39, No. 7, P. 2695.
14. Wu L.-N., Li M.-Y., Sui M.-Y., Huang J.-C., Sun G.-Y., Cheng L. Achieve panchromatic absorption for all-small-molecule organic solar cells based on mono-porphyrin molecules by π -bridge modification//*Materials Today Energy*, 2021, Vol. 20, P. 100658.

15. Zhang Q., Kan B., Liu F., Long G., Wan X., Chen X., Zuo Y., Ni W., Zhang H., Li M., Hu Z., Huang F., Cao Y., Liang Z., Zhang M., Russell T.P., Chen Y. Small-molecule solar cells with efficiency over 9%//*Nature Photonics*, 2015, Vol. 9, No. 1, P. 35-41.
16. Roncali J., Leriche P., Cravino A. From One- to Three-Dimensional Organic Semiconductors: In Search of the Organic Silicon?//*Advanced Materials*, 2007, Vol. 19, No. 16, P. 2045-2060.
17. Solodukhin A.N., Luponosov Y.N., Mannanov A.L., Dmitryakov P.V., Peregudova S.M., Chvalun S.N., Parashchuk D.Yu., Ponomarenko S.A. Effect of branching on the physical and photovoltaic properties of donor–acceptor oligomers based on triphenylamine//*Mendeleev Communications*, 2019, Vol. 29, No. 4, P. 385-387.
18. Ripaud E., Olivier Y., Leriche P., Cornil J., Roncali J. Polarizability and Internal Charge Transfer in Thiophene–Triphenylamine Hybrid π -Conjugated Systems//*The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, Vol. 115, No. 30, P. 9379-9386.
19. Popli C., Jang Y., Patil Y., Misra R., D'Souza F. Formation of Highly Efficient, Long-Lived Charge Separated States in Star-Shaped Ferrocene-Diketopyrrolopyrrole-Triphenylamine Donor–Acceptor–Donor Conjugates//*Chemistry – A European Journal*, 2020, Vol. 26, No. 66, P. 15109-15115.
20. Jarosz T., Lapkowski M., Ledwon P. Advances in Star-Shaped π -Conjugated Systems: Properties and Applications//*Macromolecular Rapid Communications*, 2014, Vol. 35, No. 11, P. 1006-1032.
21. Pan Y., Sun G. Star-Shaped Non-Fullerene Small Acceptors for Organic Solar Cells//*ChemSusChem*, 2019, Vol. 12, No. 20, P. 4570-4600.
22. Roncali J. Single Material Solar Cells: the Next Frontier for Organic Photovoltaics?//*Advanced Energy Materials*, 2011, Vol. 1, No. 2, P. 147-160.
23. Roncali J., Grosu I. The Dawn of Single Material Organic Solar Cells//*Advanced Science*, 2019, Vol. 6, No. 1, P. 1801026.
24. Köhler A., Bässler H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction.* – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
25. Knupfer M. Exciton binding energies in organic semiconductors//*Applied Physics A*, 2003, Vol. 77, No. 5, P. 623-626.
26. Mikhnenko O.V., Blom P.W.M., Nguyen T.-Q. Exciton diffusion in organic semiconductors//*Energy & Environmental Science*, 2015, Vol. 8, No. 7, P. 1867-1888.
27. Blom P.W.M., de Jong M.J.M., Vleggaar J.J.M. Electron and hole transport in poly(*p*-phenylene vinylene) devices//*Applied Physics Letters*, 1996, Vol. 68, No. 23, P. 3308-3310.
28. 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//*Advanced Functional Materials*, 2005, Vol. 15, No. 7, P. 1171-1182.
29. Родо М. Полупроводниковые материалы. – Москва: Металлургия, 1971.
30. Karg S., Riess W., Dyakonov V., Schwoerer M. Electrical and optical characterization of poly(phenylene-vinylene) light emitting diodes//*Synthetic Metals*, 1993, Vol. 54, No. 1-3, P. 427-433.
31. Tang C.W. Two-layer organic photovoltaic cell//*Applied Physics Letters*, 1986, Vol. 48, No. 2, P. 183-185.
32. Halls J.J.M., Friend R.H. The photovoltaic effect in a poly(*p*-phenylenevinylene)/perylene heterojunction//*Synthetic Metals*, 1997, Vol. 85, No. 1-3, P. 1307-1308.

33. 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, Vol. 270, No. 5243, P. 1789-1791.
34. Song J., Zhu L., Li C., Xu J., Wu H., Zhang X., Zhang Y., Tang Z., Liu F., Sun Y. High-efficiency organic solar cells with low voltage loss induced by solvent additive strategy//*Matter*, 2021, Vol. 4, No. 7, P. 2542-2552.
35. Benten H., Mori D., Ohkita H., Ito S. Recent research progress of polymer donor/polymer acceptor blend solar cells//*Journal of Materials Chemistry A*, 2016, Vol. 4, No. 15, P. 5340-5365.
36. Lee C., Lee S., Kim G.-U., Lee W., Kim B.J. Recent Advances, Design Guidelines, and Prospects of All-Polymer Solar Cells//*Chemical Reviews*, 2019, Vol. 119, No. 13, P. 8028-8086.
37. Wang G., Melkonyan F.S., Facchetti A., Marks T.J. All-Polymer Solar Cells: Recent Progress, Challenges, and Prospects//*Angewandte Chemie International Edition*, 2019, Vol. 58, No. 13, P. 4129-4142.
38. Xu Y., Yuan J., Liang S., Chen J.-D., Xia Y., Larson B.W., Wang Y., Su G.M., Zhang Y., Cui C., Wang M., Zhao H., Ma W. Simultaneously Improved Efficiency and Stability in All-Polymer Solar Cells by a P-i-N Architecture//*ACS Energy Letters*, 2019, Vol. 4, No. 9, P. 2277-2286.
39. Xu Y., Yuan J., Zhou S., Seifrid M., Ying L., Li B., Huang F., Bazan G.C., Ma W. Ambient Processable and Stable All-Polymer Organic Solar Cells//*Advanced Functional Materials*, 2019, Vol. 29, No. 8, P. 1806747.
40. Zhang Y., Xu Y., Ford M.J., Li F., Sun J., Ling X., Wang Y., Gu J., Yuan J., Ma W. Thermally Stable All-Polymer Solar Cells with High Tolerance on Blend Ratios//*Advanced Energy Materials*, 2018, Vol. 8, No. 18, P. 1800029.
41. Wan X., Li C., Zhang M., Chen Y. Acceptor-donor-acceptor type molecules for high performance organic photovoltaics – chemistry and mechanism//*Chemical Society Reviews*, 2020, Vol. 49, No. 9, P. 2828-2842.
42. Miao J., Li H., Wang T., Han Y., Liu J., Wang L. Donor-acceptor type conjugated copolymers based on alternating BNBP and oligothiophene units: from electron acceptor to electron donor and from amorphous to semicrystalline//*Journal of Materials Chemistry A*, 2020, Vol. 8, No. 40, P. 20998-21006.
43. Zhang Z., Miao J., Ding Z., Kan B., Lin B., Wan X., Ma W., Chen Y., Long X., Dou C., Zhang J., Liu J., Wang L. Efficient and thermally stable organic solar cells based on small molecule donor and polymer acceptor//*Nature Communications*, 2019, Vol. 10, No. 1, P. 3271.
44. Min J., Luponosov Y.N., Khanin D.A., Dmitryakov P.V., Svidchenko E.A., Peregudova S.M., Grodd L., Grigorian S., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A., Brabec C.J. Effects of bridging atom in donor units and nature of acceptor groups on physical and photovoltaic properties of A- π -D- π -A oligomers//*Organic Electronics*, 2018, Vol. 55, P. 42-49.
45. Schulze K., Uhrich C., Schüppel R., Leo K., Pfeiffer M., Brier E., Reinold E., Bäuerle P. Efficient Vacuum-Deposited Organic Solar Cells Based on a New Low-Bandgap Oligothiophene and Fullerene C60//*Advanced Materials*, 2006, Vol. 18, No. 21, P. 2872-2875.
46. Meier H. Conjugated Oligomers with Terminal Donor-Acceptor Substitution//*Angewandte Chemie International Edition*, 2005, Vol. 44, No. 17, P. 2482-2506.

47. Patrizi B., Cozza C., Pietropaolo A., Foggi P., Siciliani de Cumis M. Synergistic Approach of Ultrafast Spectroscopy and Molecular Simulations in the Characterization of Intramolecular Charge Transfer in Push-Pull Molecules//*Molecules*, 2020, Vol. 25, No. 2, P. 430.
48. Bureš F. Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules//*RSC Adv.*, 2014, Vol. 4, No. 102, P. 58826-58851.
49. Ledwon P. Recent advances of donor-acceptor type carbazole-based molecules for light emitting applications//*Organic Electronics*, 2019, Vol. 75, P. 105422.
50. Feng H.-T., Zeng J., Yin P.-A., Wang X.-D., Peng Q., Zhao Z., Lam J.W.Y., Tang B.Z. Tuning molecular emission of organic emitters from fluorescence to phosphorescence through push-pull electronic effects//*Nature Communications*, 2020, Vol. 11, No. 1, P. 2617.
51. Li M., Yin H., Sun G.-Y. PDI derivatives with functional active position as non-fullerene small molecule acceptors in organic solar cells: From different core linker to various conformation//*Applied Materials Today*, 2020, Vol. 21, P. 100799.
52. Wu H.-C., Zhang J., Bo Z., Chen W.-C. Well-defined star-shaped donor–acceptor conjugated molecules for organic resistive memory devices//*Chemical Communications*, 2015, Vol. 51, No. 75, P. 14179-14182.
53. Lin K., Wang S., Wang Z., Yin Q., Liu X., Jia J., Jia X., Luo P., Jiang X., Duan C., Huang F., Cao Y. Electron Acceptors With a Truxene Core and Perylene Diimide Branches for Organic Solar Cells: The Effect of Ring-Fusion//*Frontiers in Chemistry*, 2018, Vol. 6, P. 328.
54. Luponosov Yu.N., Solodukhin A.N., Ponomarenko S.A. Branched triphenylamine-based oligomers for organic electronics//*Polymer Science Series C*, 2014, Vol. 56, No. 1, P. 104-134.
55. Jiang X., Yang J., Karuthedath S., Li J., Lai W., Li C., Xiao C., Ye L., Ma Z., Tang Z., Laquai F., Li W. Miscibility-Controlled Phase Separation in Double-Cable Conjugated Polymers for Single-Component Organic Solar Cells with Efficiencies over 8 %//*Angewandte Chemie*, 2020, Vol. 132, No. 48, P. 21867-21876.
56. Marinelli M., Lanzi M., Liscio A., Zanelli A., Zangoli M., Di Maria F., Salatelli E. Single-material organic solar cells with fully conjugated electron-donor alkoxy-substituted bithiophene units and electron-acceptor benzothiadiazole moieties alternating in the main chain//*Journal of Materials Chemistry C*, 2020, Vol. 8, No. 12, P. 4124-4132.
57. Nakayama K., Okura T., Okuda Y., Matsui J., Masuhara A., Yoshida T., White M.S., Yumusak C., Stadler P., Scharber M., Sariciftci N.S. Single-Component Organic Solar Cells Based on Intramolecular Charge Transfer Photoabsorption//*Materials*, 2021, Vol. 14, No. 5, P. 1200.
58. Dong Y., Nikolis V.C., Talnack F., Chin Y.-C., Benduhn J., Londi G., Kublitski J., Zheng X., Mannsfeld S.C.B., Spoltore D., Muccioli L., Li J., Blase X., Beljonne D., Kim J.-S., Bakulin A.A., D'Avino G., Durrant J.R., Vandewal K. Orientation dependent molecular electrostatics drives efficient charge generation in homojunction organic solar cells//*Nature Communications*, 2020, Vol. 11, No. 1, P. 4617.
59. Onsager L. Deviations from Ohm's Law in Weak Electrolytes//*The Journal of Chemical Physics*, 1934, Vol. 2, No. 9, P. 599-615.
60. Onsager L. Initial Recombination of Ions//*Physical Review*, 1938, Vol. 54, No. 8, P. 554-557.
61. Chance R.R., Braun C.L. Temperature dependence of intrinsic carrier generation in anthracene single crystals//*The Journal of Chemical Physics*, 1976, Vol. 64, No. 9, P. 3573-3581.
62. Braun C.L. Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production//*The Journal of Chemical Physics*, 1984, Vol. 80, No. 9, P. 4157-4161.

63. Wojcik M., Tachiya M. Accuracies of the empirical theories of the escape probability based on Eigen model and Braun model compared with the exact extension of Onsager theory//The Journal of Chemical Physics, 2009, Vol. 130, No. 10, P. 104107.
64. 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//The Journal of Chemical Physics, 1984, Vol. 80, No. 9, P. 4162-4167.
65. Veldman D., İpek Ö., Meskers S.C.J., Sweelssen J., Koetse M.M., Veenstra S.C., Kroon J.M., van Bavel S.S., Loos J., Janssen R.A.J. Compositional and Electric Field Dependence of the Dissociation of Charge Transfer Excitons in Alternating Polyfluorene Copolymer/Fullerene Blends//Journal of the American Chemical Society, 2008, Vol. 130, No. 24, P. 7721-7735.
66. Schwarz C., Tscheuschner S., Frisch J., Winkler S., Koch N., Bässler H., Köhler A. Role of the effective mass and interfacial dipoles on exciton dissociation in organic donor-acceptor solar cells//Physical Review B, 2013, Vol. 87, No. 15, P. 155205.
67. Malik M.A., Skabara P. Nanostructured Materials for Type III Photovoltaics : Nanoscience and Nanotechnology Series. – Royal Society of Chemistry, 2017.
68. Snaith H.J. How should you measure your excitonic solar cells?//Energy & Environmental Science, 2012, Vol. 5, No. 4, P. 6513.
69. Zimmermann E., Ehrenreich P., Pfadler T., Dorman J.A., Weickert J., Schmidt-Mende L. Erroneous efficiency reports harm organic solar cell research//Nature Photonics, 2014, Vol. 8, No. 9, P. 669-672.
70. Jayawardena K.D.G.I., Rozanski L.J., Mills C.A., Silva S.R.P. The true status of solar cell technology//Nature Photonics, 2015, Vol. 9, No. 4, P. 207-208.
71. Rozanski L.J., Smith C.T.G., Gandhi K.K., Beliatis M.J., Dabera G.D.M.R., Jayawardena K.D.G.I., Adikaari A.A.D.T., Kearney M.J., Silva S.R.P. A critical look at organic photovoltaic fabrication methodology: Defining performance enhancement parameters relative to active area//Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, Vol. 130, P. 513-520.
72. Christians J.A., Manser J.S., Kamat P.V. Best Practices in Perovskite Solar Cell Efficiency Measurements. Avoiding the Error of *Making Bad Cells Look Good*//The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, Vol. 6, No. 5, P. 852-857.
73. Gevorgyan S.A., Eggert Carlé J., Søndergaard R., Trofod Larsen-Olsen T., Jørgensen M., Krebs F.C. Accurate characterization of OPVs: Device masking and different solar simulators//Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013, Vol. 110, P. 24-35.
74. Shrotriya V., Li G., Yao Y., Moriarty T., Emery K., Yang Y. Accurate Measurement and Characterization of Organic Solar Cells//Advanced Functional Materials, 2006, Vol. 16, No. 15, P. 2016-2023.
75. Pazoki M., Cappel U.B., Johansson E.M.J., Hagfeldt A., Boschloo G. Characterization techniques for dye-sensitized solar cells//Energy & Environmental Science, 2017, Vol. 10, No. 3, P. 672-709.
76. Kroon J.M., Wienk M.M., Verhees W.J.H., Hummelen J.C. Accurate efficiency determination and stability studies of conjugated polymer/fullerene solar cells//Thin Solid Films, 2002, Vols. 403-404, P. 223-228.
77. Shaheen S.E., Brabec C.J., Sariciftci N.S., Padinger F., Fromherz T., Hummelen J.C. 2.5% efficient organic plastic solar cells//Applied Physics Letters, 2001, Vol. 78, No. 6, P. 841-843.

78. Sommeling P.M., Rieffe H.C., van Roosmalen J.A.M., Schönecker A., Kroon J.M., Wienke J.A., Hinsch A. Spectral response and IV-characterization of dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells//Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000, Vol. 62, No. 4, P. 399-410.
79. Emery K.A., Osterwald C.R., Cannon T.W., Myers D.R., Burdick J., Glatfelter T., Czubytyj W., Yang J. Methods for Measuring Solar Cell Efficiency Independent of Reference Cell or Light Source, 1985.
80. Matson R.J., Emery K.A., Bird R.E. Terrestrial solar spectra, solar simulation and solar cell short-circuit current calibration: A review//Solar Cells, 1984, Vol. 11, No. 2, P. 105-145.
81. Specification for Solar Simulation for Photovoltaic Testing : ASTM International/рук. E44 Committee.
82. Ye L., Zhou C., Meng H., Wu H.-H., Lin C.-C., Liao H.-H., Zhang S., Hou J. Toward reliable and accurate evaluation of polymer solar cells based on low band gap polymers//Journal of Materials Chemistry C, 2015, Vol. 3, No. 3, P. 564-569.
83. Cowan S.R., Wang J., Yi J., Lee Y.-J., Olson D.C., Hsu J.W.P. Intensity and wavelength dependence of bimolecular recombination in P3HT:PCBM solar cells: A white-light biased external quantum efficiency study//Journal of Applied Physics, 2013, Vol. 113, No. 15, P. 154504.
84. Wehenkel D.J., Hendriks K.H., Wienk M.M., Janssen R.A.J. The effect of bias light on the spectral responsivity of organic solar cells//Organic Electronics, 2012, Vol. 13, No. 12, P. 3284-3290.
85. Mundus M., Venkataramanachar B., Gehlhaar R., Kohlstädt M., Niesen B., Qiu W., Herterich J.P., Sahli F., Bräuninger M., Werner J., Hohl-Ebinger J., Uytterhoeven G., Würfel U., Ballif C., Schubert M.C., Warta W., Glunz S.W. Spectrally resolved nonlinearity and temperature dependence of perovskite solar cells//Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, Vol. 172, P. 66-73.
86. Katz E.A., Mescheloff A., Visoly-Fisher I., Galagan Y. Light intensity dependence of External Quantum Efficiency of fresh and degraded organic photovoltaics//Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, Vol. 144, P. 273-280.
87. Guo X.-Z., Luo Y.-H., Li C.-H., Qin D., Li D.-M., Meng Q.-B. Can the incident photo-to-electron conversion efficiency be used to calculate short-circuit current density of dye-sensitized solar cells//Current Applied Physics, 2012, Vol. 12, P. e54-e58.
88. Savva A., Choulis S.A. Cesium-doped zinc oxide as electron selective contact in inverted organic photovoltaics//Applied Physics Letters, 2013, Vol. 102, No. 23, P. 233301.
89. Gavrik A., Mannanov A.L., Tsarev S., Bruevich V.V., Trukhanov V.A., Chernikov Y.A., Savchenko P.S., Gvozdkova J.D., Solodukhin A.N., Troshin P.A., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Yu. Spectral technique for accurate efficiency measurements of emerging solar cells//Solar Energy, 2020, Vol. 206, P. 770-777.
90. Trukhanov V.A., Mannanov A.L., Burgués-Ceballos I., Savva A., Choulis S.A., Solodukhin A.N., Luponosov Yu.N., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Yu. Solution-processed star-shaped oligomers in normal and inverted organic solar cells//Synthetic Metals, 2016, Vol. 215, P. 229-234.
91. Roncali J. Molecular Bulk Heterojunctions: An Emerging Approach to Organic Solar Cells//Accounts of Chemical Research, 2009, Vol. 42, No. 11, P. 1719-1730.

92. Zhang J., Deng D., He C., He Y., Zhang M., Zhang Z.-G., Zhang Z., Li Y. Solution-Processable Star-Shaped Molecules with Triphenylamine Core and Dicyanovinyl Endgroups for Organic Solar Cells // *Chemistry of Materials*, 2011, Vol. 23, No. 3, P. 817-822.
93. Min J., Luonosov Y.N., Ameri T., Elschner A., Peregudova S.M., Baran D., Heumüller T., Li N., Machui F., Ponomarenko S., Brabec C.J. A solution-processable star-shaped molecule for high-performance organic solar cells via alkyl chain engineering and solvent additive // *Organic Electronics*, 2013, Vol. 14, No. 1, P. 219-229.
94. Min J., Luonosov Y.N., Gerl A., Polinskaya M.S., Peregudova S.M., Dmitryakov P.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Grigorian S., Kaush-Busies N., Ponomarenko S.A., Ameri T., Brabec C.J. Alkyl Chain Engineering of Solution-Processable Star-Shaped Molecules for High-Performance Organic Solar Cells // *Advanced Energy Materials*, 2014, Vol. 4, No. 5, P. 1301234.
95. Min J., Luonosov Y.N., Baran D., Chvalun S.N., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Dmitryakov P.V., Peregudova S.M., Kausch-Busies N., Ponomarenko S.A., Ameri T., Brabec C.J. Effects of oligothiophene π -bridge length on physical and photovoltaic properties of star-shaped molecules for bulk heterojunction solar cells // *J. Mater. Chem. A*, 2014, Vol. 2, No. 38, P. 16135-16147.
96. Ponomarenko S.A., Luonosov Y.N., Min J., Solodukhin A.N., Surin N.M., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Ameri T., Brabec C. Design of donor–acceptor star-shaped oligomers for efficient solution-processible organic photovoltaics // *Faraday Discuss.*, 2014, Vol. 174, P. 313-339.
97. Min J., Luonosov Y.N., Zhang Z.-G., Ponomarenko S.A., Ameri T., Li Y., Brabec C.J. Interface Design to Improve the Performance and Stability of Solution-Processed Small-Molecule Conventional Solar Cells // *Advanced Energy Materials*, 2014, Vol. 4, No. 16, P. 1400816.
98. Li G., Chu C.-W., Shrotriya V., Huang J., Yang Y. Efficient inverted polymer solar cells // *Applied Physics Letters*, 2006, Vol. 88, No. 25, P. 253503.
99. Jørgensen M., Norrman K., Gevorgyan S.A., Tromholt T., Andreasen B., Krebs F.C. Stability of Polymer Solar Cells // *Advanced Materials*, 2012, Vol. 24, No. 5, P. 580-612.
100. Kyaw A.K.K., Wang D.H., Gupta V., Zhang J., Chand S., Bazan G.C., Heeger A.J. Efficient Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells with Inverted Structure // *Advanced Materials*, 2013, Vol. 25, No. 17, P. 2397-2402.
101. Savva A., Petraki F., Eleftheriou P., Sygellou L., Voigt M., Giannouli M., Kennou S., Nelson J., Bradley D.D.C., Brabec C.J., Choulis S.A. The Effect of Organic and Metal Oxide Interfacial layers on the Performance of Inverted Organic Photovoltaics // *Advanced Energy Materials*, 2013, Vol. 3, No. 3, P. 391-398.
102. Waldauf C., Morana M., Denk P., Schilinsky P., Coakley K., Choulis S.A., Brabec C.J. Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact // *Applied Physics Letters*, 2006, Vol. 89, No. 23, P. 233517.
103. Min J., Zhang H., Stubhan T., Luonosov Y.N., Kraft M., Ponomarenko S.A., Ameri T., Scherf U., Brabec C.J. A combination of Al-doped ZnO and a conjugated polyelectrolyte interlayer for small molecule solution-processed solar cells with an inverted structure // *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, Vol. 1, No. 37, P. 11306.
104. Min J., Luonosov Y.N., Solodukhin A.N., Kausch-Busies N., Ponomarenko S.A., Ameri T., Brabec C.J. A star-shaped D– π –A small molecule based on a tris(2-methoxyphenyl)amine core for highly efficient solution-processed organic solar cells // *J. Mater. Chem. C*, 2014, Vol. 2, No. 36, P. 7614-7620.

105. Luponosov Y.N., Min J., Solodukhin A.N., Bakirov A.V., Dmitryakov P.V., Shcherbina M.A., Peregudova S.M., Cherkaev G.V., Chvalun S.N., Brabec C.J., Ponomarenko S.A. Star-shaped D- π -A oligothiophenes with a tris(2-methoxyphenyl)amine core and alkylidicyanovinyl groups: synthesis and physical and photovoltaic properties//*Journal of Materials Chemistry C*, 2016, Vol. 4, No. 29, P. 7061-7076.
106. Hammond S.R., Meyer J., Widjonarko N.E., Ndione P.F., Sigdel A.K., Garcia A., Miedaner A., Lloyd M.T., Kahn A., Ginley D.S., Berry J.J., Olson D.C. Low-temperature, solution-processed molybdenum oxide hole-collection layer for organic photovoltaics//*Journal of Materials Chemistry*, 2012, Vol. 22, No. 7, P. 3249.
107. Nardes A.M., Kemerink M., de Kok M.M., Vinken E., Maturova K., Janssen R.A.J. Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol//*Organic Electronics*, 2008, Vol. 9, No. 5, P. 727-734.
108. Mannanov A.L., Savchenko P.S., Luponosov Y.N., Solodukhin A.N., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Yu. 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.
109. Roquet S., Cravino A., Leriche P., Alévêque O., Frère P., Roncali J. Triphenylamine-Thienylenevinylene Hybrid Systems with Internal Charge Transfer as Donor Materials for Heterojunction Solar Cells//*Journal of the American Chemical Society*, 2006, Vol. 128, No. 10, P. 3459-3466.
110. Cravino A., Leriche P., Alévêque O., Roquet S., Roncali J. Light-Emitting Organic Solar Cells Based on a 3D Conjugated System with Internal Charge Transfer//*Advanced Materials*, 2006, Vol. 18, No. 22, P. 3033-3037.
111. Kozlov O.V., Luponosov Y.N., Solodukhin A.N., Flament B., Olivier Y., Lazzaroni R., Cornil J., Ponomarenko S.A., Pshenichnikov M.S. Ultrafast Exciton-to-Polaron Conversion in Densely Packed Small Organic Semiconducting Molecules//*Advanced Optical Materials*, 2017, Vol. 5, No. 7, P. 1700024.
112. Luponosov Y.N., Solodukhin A.N., Mannanov A.L., Trukhanov V.A., Peregudova S.M., Pisarev S.A., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Paraschuk D.Y., Ponomarenko S.A. Highly soluble and thermally stable alkyl-free star-shaped D- π -A oligomer with electron-withdrawing phenylidicyanovinyl groups for organic photovoltaics//*Organic Electronics*, 2017, Vol. 51, P. 180-189.
113. Yang L., Zhang S., He C., Zhang J., Yao H., Yang Y., Zhang Y., Zhao W., Hou J. New Wide Band Gap Donor for Efficient Fullerene-Free All-Small-Molecule Organic Solar Cells//*Journal of the American Chemical Society*, 2017, Vol. 139, No. 5, P. 1958-1966.
114. Ullbrich S., Benduhn J., Jia X., Nikolis V.C., Tvingstedt K., Piersimoni F., Roland S., Liu Y., Wu J., Fischer A., Neher D., Reineke S., Spoltore D., Vandewal K. Emissive and charge-generating donor-acceptor interfaces for organic optoelectronics with low voltage losses//*Nature Materials*, 2019, Vol. 18, No. 5, P. 459-464.
115. Barth S., Bässler H., Rost H., Hörhold H.H. Extrinsic and intrinsic dc photoconductivity in a conjugated polymer//*Physical Review B*, 1997, Vol. 56, No. 7, P. 3844-3851.
116. Ratcliff E.L., Meyer J., Steirer K.X., Armstrong N.R., Olson D., Kahn A. Energy level alignment in PCDTBT:PC70BM solar cells: Solution processed NiOx for improved hole collection and efficiency//*Organic Electronics*, 2012, Vol. 13, No. 5, P. 744-749.

117. Koster L.J.A., Kemerink M., Wienk M.M., Maturová K., Janssen R.A.J. Quantifying Bimolecular Recombination Losses in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells//Advanced Materials, 2011, Vol. 23, No. 14, P. 1670-1674.
118. Kyaw A.K.K., Wang D.H., Gupta V., Leong W.L., Ke L., Bazan G.C., Heeger A.J. Intensity Dependence of Current–Voltage Characteristics and Recombination in High-Efficiency Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells//ACS Nano, 2013, Vol. 7, No. 5, P. 4569-4577.
119. Proctor C.M., Nguyen T.-Q. Effect of leakage current and shunt resistance on the light intensity dependence of organic solar cells//Applied Physics Letters, 2015, Vol. 106, No. 8, P. 083301.
120. Schilinsky P., Waldauf C., Hauch J., Brabec C.J. Simulation of light intensity dependent current characteristics of polymer solar cells//Journal of Applied Physics, 2004, Vol. 95, No. 5, P. 2816-2819.
121. Waldauf C., Scharber M.C., Schilinsky P., Hauch J.A., Brabec C.J. Physics of organic bulk heterojunction devices for photovoltaic applications//Journal of Applied Physics, 2006, Vol. 99, No. 10, P. 104503.
122. Sosorev A.Yu., Godovsky D.Yu., Paraschuk D.Yu. Hot kinetic model as a guide to improve organic photovoltaic materials//Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, Vol. 20, No. 5, P. 3658-3671.
123. Solodukhin A.N., Luponosov Y.N., Mannanov A.L., Savchenko P.S., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Paraschuk D.Yu., Ponomarenko S.A. 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, No. 12, P. 3596.
124. Zhao G., Wu G., He C., Bai F.-Q., Xi H., Zhang H.-X., Li Y. Solution-Processable Multiarmed Organic Molecules Containing Triphenylamine and DCM Moieties: Synthesis and Photovoltaic Properties//The Journal of Physical Chemistry C, 2009, Vol. 113, No. 6, P. 2636-2642.
125. Singh S.P., Roy M.S., Thomas K.R.J., Balaiah S., Bhanuprakash K., Sharma G.D. New Triphenylamine-Based Organic Dyes with Different Numbers of Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells//The Journal of Physical Chemistry C, 2012, Vol. 116, No. 9, P. 5941-5950.
126. Metri N., Sallenave X., Plesse C., Beouch L., Aubert P.-H., Goubard F., Chevrot C., Sini G. Processable Star-Shaped Molecules with Triphenylamine Core as Hole-Transporting Materials: Experimental and Theoretical Approach//The Journal of Physical Chemistry C, 2012, Vol. 116, No. 5, P. 3765-3772.
127. Zhou P., Dang D., Wang Q., Duan X., Xiao M., Tao Q., Tan H., Yang R., Zhu W. Enhancing the photovoltaic performance of triphenylamine based star-shaped molecules by tuning the moiety sequence of their arms in organic solar cells//Journal of Materials Chemistry A, 2015, Vol. 3, No. 25, P. 13568-13576.
128. Lian X., Zhao Z., Cheng D. Recent progress on triphenylamine materials: synthesis, properties, and applications//Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2017, Vol. 648, No. 1, P. 223-235.
129. Cabanetos C., Blanchard P., Roncali J. Arylamine Based Photoactive Push-Pull Molecular Systems: A Brief Overview of the Chemistry “Made in Angers”//The Chemical Record, 2019, Vol. 19, No. 6, P. 1123-1130.

130. Luponosov Y.N., Min J., Solodukhin A.N., Kozlov O.V., Obrezkova M.A., Peregudova S.M., Ameri T., Chvalun S.N., Pshenichnikov M.S., Brabec C.J., Ponomarenko S.A. Effects of electron-withdrawing group and electron-donating core combinations on physical properties and photovoltaic performance in D- π -A star-shaped small molecules//*Organic Electronics*, 2016, Vol. 32, P. 157-168.
131. Huang B., Yin Z., Ban X., Ma Z., Jiang W., Tian W., Yang M., Ye S., Lin B., Sun Y. Nondoped deep blue OLEDs based on Bis-(4-benzenesulfonyl-phenyl)-9-phenyl-9 H -carbazoles//*Journal of Luminescence*, 2016, Vol. 172, P. 7-13.
132. Bakirov A.V., Solodukhin A.N., Luponosov Yu.N., Svidchenko E.A., Obrezkova M.A., Peregudova S.M., Shcherbina M.A., Ponomarenko S.A., Chvalun S.N. The Effect of Star-Shaped Oligothiophenes with a Carbazole Core on Their Structural and Optical Properties//*Nanotechnologies in Russia*, 2017, Vol. 12, No. 7-8, P. 385-394.
133. Dong Q., Lian H., Gao Z., Guo Z., Xiang N., Zhong Z., Guo H., Huang J., Wong W.-Y. Novel spirofluorene/indole/carbazole-based hole transport materials with high triplet energy for efficient green phosphorescent organic light-emitting diodes//*Dyes and Pigments*, 2017, Vol. 137, P. 84-90.
134. Grybauskaite-Kaminskiene G., Volyniuk D., Mimaite V., Bezikonnyi O., Buciskas A., Bagdziunas G., Grazulevicius J.V. Aggregation-Enhanced Emission and Thermally Activated Delayed Fluorescence of Derivatives of 9-Phenyl-9 H -Carbazole: Effects of Methoxy and *tert*-Butyl Substituents//*Chemistry - A European Journal*, 2018, Vol. 24, No. 38, P. 9581-9591.
135. Paek S., Cho N., Cho S., Lee J.K., Ko J. Planar Star-Shaped Organic Semiconductor with Fused Triphenylamine Core for Solution-Processed Small-Molecule Organic Solar Cells and Field-Effect Transistors//*Organic Letters*, 2012, Vol. 14, No. 24, P. 6326-6329.
136. Jiang Z., Chen Y., Yang C., Cao Y., Tao Y., Qin J., Ma D. A Fully Diarylmethylene-Bridged Triphenylamine Derivative as Novel Host for Highly Efficient Green Phosphorescent OLEDs//*Organic Letters*, 2009, Vol. 11, No. 7, P. 1503-1506.
137. Jiang Z., Ye T., Yang C., Yang D., Zhu M., Zhong C., Qin J., Ma D. Star-Shaped Oligotriarylamines with Planarized Triphenylamine Core: Solution-Processable, High- T_g Hole-Injecting and Hole-Transporting Materials for Organic Light-Emitting Devices//*Chemistry of Materials*, 2011, Vol. 23, No. 3, P. 771-777.
138. Robertson N., Parsons S., MacLean E.J., Coxall R.A., Mount A.R. Preparation, X-ray structure and properties of a hexabrominated, symmetric indole trimer and its TCNQ adduct: a new route to functional molecular systems//*Journal of Materials Chemistry*, 2000, Vol. 10, No. 9, P. 2043-2047.
139. Shao J., Guan Z., Yan Y., Jiao C., Xu Q.-H., Chi C. Synthesis and Characterizations of Star-Shaped Octupolar Triazatruxenes-Based Two-Photon Absorption Chromophores//*The Journal of Organic Chemistry*, 2011, Vol. 76, No. 3, P. 780-790.
140. Connell A., Wang Z., Lin Y.-H., Greenwood P.C., Wiles A.A., Jones E.W., Furnell L., Anthony R., Kershaw C.P., Cooke G., Snaith H.J., Holliman P.J. Low cost triazatruxene hole transporting material for >20% efficiency perovskite solar cells//*Journal of Materials Chemistry C*, 2019, Vol. 7, No. 18, P. 5235-5243.
141. Rakstys K., Abate A., Dar M.I., Gao P., Jankauskas V., Jacopin G., Kamarauskas E., Kazim S., Ahmad S., Grätzel M., Nazeeruddin M.K. Triazatruxene-Based Hole Transporting Materials for Highly Efficient Perovskite Solar Cells//*Journal of the American Chemical Society*, 2015, Vol. 137, No. 51, P. 16172-16178.

142. Li X.-C., Wang C.-Y., Lai W.-Y., Huang W. Triazatruxene-based materials for organic electronics and optoelectronics//*Journal of Materials Chemistry C*, 2016, Vol. 4, No. 45, P. 10574-10587.
143. Balakirev D.O., Luponosov Y.N., Mannanov A.L., Savchenko P.S., Minenkov Y., Paraschuk D.Yu., Ponomarenko S.A. Star-shaped benzotriindole-based donor-acceptor molecules: Synthesis, properties and application in bulk heterojunction and single-material organic solar cells//*Dyes and Pigments*, 2020, Vol. 181, P. 108523.
144. Luponosov Y.N., Solodukhin A.N., Mannanov A.L., Savchenko P.S., Raul B.A.L., Peregudova S.M., Surin N.M., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Pshenichnikov M.S., Paraschuk D.Y., Ponomarenko S.A. 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.
145. Otsubo T., Aso Y., Takimiya K. Functional oligothiophenes as advanced molecular electronic materials//*Journal of Materials Chemistry*, 2002, Vol. 12, No. 9, P. 2565-2575.
146. Mishra A., Ma C.-Q., Bäuerle P. Functional Oligothiophenes: Molecular Design for Multidimensional Nanoarchitectures and Their Applications//*Chemical Reviews*, 2009, Vol. 109, No. 3, P. 1141-1276.
147. Liu Y., Wan X., Wang F., Zhou J., Long G., Tian J., You J., Yang Y., Chen Y. Spin-Coated Small Molecules for High Performance Solar Cells//*Advanced Energy Materials*, 2011, Vol. 1, No. 5, P. 771-775.
148. Walker B., Kim C., Nguyen T.-Q. Small Molecule Solution-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells †//*Chemistry of Materials*, 2011, Vol. 23, No. 3, P. 470-482.
149. Mishra A., Bäuerle P. Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology//*Angewandte Chemie International Edition*, 2012, Vol. 51, No. 9, P. 2020-2067.
150. Muraoka H., Ogawa S. Synthesis and electrochemical properties of ferrocene dimers and trimers bridged by an oligothiophene spacer//*Pure and Applied Chemistry*, 2012, Vol. 85, No. 4, P. 777-784.
151. Arja K., Elgland M., Nilsson K.P.R. Synthesis and Characterization of Oligothiophene–Porphyrin-Based Molecules That Can Be Utilized for Optical Assignment of Aggregated Amyloid- β Morphotypes//*Frontiers in Chemistry*, 2018, Vol. 6, P. 391.
152. Würthner F., Effenberger F., Wortmann R., Krämer P. Second-order polarizability of donor—acceptor substituted oligothiophenes: substituent variation and conjugation length dependence//*Chemical Physics*, 1993, Vol. 173, No. 2, P. 305-314.
153. Kumar G.R., Sarkar S.K., Thilagar P. Aggregation-Induced Emission and Sensing Characteristics of Triarylborane-Oligothiophene-Dicyanovinyl Triads//*Chemistry - A European Journal*, 2016, Vol. 22, No. 48, P. 17215-17225.
154. Solodukhin A.N., Luponosov Y.N., Buzin M.I., Peregudova S.M., Svidchenko E.A., Ponomarenko S.A. Unsymmetrical donor–acceptor oligothiophenes end-capped with triphenylamine and phenyldicyanovinyl units//*Mendeleev Communications*, 2018, Vol. 28, No. 4, P. 415-417.
155. Doval D.A., Molin M.D., Ward S., Fin A., Sakai N., Matile S. Planarizable push–pull oligothiophenes: in search of the perfect twist//*Chem. Sci.*, 2014, Vol. 5, No. 7, P. 2819-2825.

156. Hernández V., Casado J., Effenberger F., López Navarrete J.T. Analysis of the intramolecular charge transfer in donor–acceptor α,α' -substituted oligothiophenes from their vibrational spectra//*The Journal of Chemical Physics*, 2000, Vol. 112, No. 11, P. 5105-5112.
157. Cremer J., Bäuerle P. Star-shaped perylene–oligothiophene–triphenylamine hybrid systems for photovoltaic applications//*J. Mater. Chem.*, 2006, Vol. 16, No. 9, P. 874-884.
158. Strickler S.J., Berg R.A. Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules//*The Journal of Chemical Physics*, 1962, Vol. 37, No. 4, P. 814-822.
159. Shi J., Aguilar Suarez L.E., Yoon S.-J., Varghese S., Serpa C., Park S.Y., Lürer L., Roca-Sanjuán D., Milián-Medina B., Gierschner J. Solid State Luminescence Enhancement in π -Conjugated Materials: Unraveling the Mechanism beyond the Framework of AIE/AIEE//*The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, Vol. 121, No. 41, P. 23166-23183.
160. Turro N.J. *Molecular Photochemistry*. – W.A. Benjamin. – New York, 1965.
161. Kalinichenko N.K., Balakirev D.O., Savchenko P.S., Mannanov A.L., Peregodova S.M., Paraschuk D.Yu., Ponomarenko S.A., Luponosov Y.N. 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.
162. Fitzner R., Reinold E., Mishra A., Mena-Osteritz E., Ziehlke H., Körner C., Leo K., Riede M., Weil M., Tsaryova O., Weiß A., Uhrich C., Pfeiffer M., Bäuerle P. Dicyanovinyl-Substituted Oligothiophenes: Structure-Property Relationships and Application in Vacuum-Processed Small Molecule Organic Solar Cells//*Advanced Functional Materials*, 2011, Vol. 21, No. 5, P. 897-910.
163. Ripaud E., Rousseau T., Leriche P., Roncali J. Unsymmetrical Triphenylamine-Oligothiophene Hybrid Conjugated Systems as Donor Materials for High-Voltage Solution-Processed Organic Solar Cells//*Advanced Energy Materials*, 2011, Vol. 1, No. 4, P. 540-545.
164. Shi X., Chen J., Gao K., Zuo L., Yao Z., Liu F., Tang J., Jen A.K. -Y. Terthieno[3,2- *b*]Thiophene (6T) Based Low Bandgap Fused-Ring Electron Acceptor for Highly Efficient Solar Cells with a High Short-Circuit Current Density and Low Open-Circuit Voltage Loss//*Advanced Energy Materials*, 2018, Vol. 8, No. 12, P. 1702831.
165. Kan B., Li M., Zhang Q., Liu F., Wan X., Wang Y., Ni W., Long G., Yang X., Feng H., Zuo Y., Zhang M., Huang F., Cao Y., Russell T.P., Chen Y. A Series of Simple Oligomer-like Small Molecules Based on Oligothiophenes for Solution-Processed Solar Cells with High Efficiency//*Journal of the American Chemical Society*, 2015, Vol. 137, No. 11, P. 3886-3893.
166. Luponosov Y.N., Min J., Ameri T., Brabec C.J., Ponomarenko S.A. A new dithienosilole-based oligothiophene with methyl dicyanovinyl groups for high performance solution-processed organic solar cells//*Organic Electronics*, 2014, Vol. 15, No. 12, P. 3800-3804.
167. Karuthedath S., Gorenflot J., Firdaus Y., Chaturvedi N., De Castro C.S.P., Harrison G.T., Khan J.I., Markina A., Balawi A.H., Peña T.A.D., Liu W., Liang R.-Z., Sharma A., Paleti S.H.K., Zhang W., Lin Y., Alarousu E., Anjum D.H., Beaujuge P.M., De Wolf S., McCulloch I., Anthopoulos T.D., Baran D., Andrienko D., Laquai F. Intrinsic efficiency limits in low-bandgap non-fullerene acceptor organic solar cells//*Nature Materials*, 2021, Vol. 20, No. 3, P. 378-384.
168. Xu X., Yu T., Bi Z., Ma W., Li Y., Peng Q. Realizing Over 13% Efficiency in Green-Solvent-Processed Nonfullerene Organic Solar Cells Enabled by 1,3,4-Thiadiazole-Based Wide-Bandgap Copolymers//*Advanced Materials*, 2018, Vol. 30, No. 3, P. 1703973.
169. Sun H., Chen F., Chen Z.-K. Recent progress on non-fullerene acceptors for organic photovoltaics//*Materials Today*, 2019, Vol. 24, P. 94-118.

170. Tang H., Yan C., Karuthedath S., Yin H., Gao Y., Gao J., Zhang L., Huang J., So S.K., Kan Z., Laquai F., Li G., Lu S. Deciphering the Role of Fluorination: Morphological Manipulation Prompts Charge Separation and Reduces Carrier Recombination in All-Small-Molecule Photovoltaics//Solar RRL, 2020, Vol. 4, No. 4, P. 1900528.
171. Lin Y., He Q., Zhao F., Huo L., Mai J., Lu X., Su C.-J., Li T., Wang J., Zhu J., Sun Y., Wang C., Zhan X. A Facile Planar Fused-Ring Electron Acceptor for As-Cast Polymer Solar Cells with 8.71% Efficiency//Journal of the American Chemical Society, 2016, Vol. 138, No. 9, P. 2973-2976.
172. Yuan J., Zhang Y., Zhou L., Zhang G., Yip H.-L., Lau T.-K., Lu X., Zhu C., Peng H., Johnson P.A., Leclerc M., Cao Y., Ulanski J., Li Y., Zou Y. Single-Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core//Joule, 2019, Vol. 3, No. 4, P. 1140-1151.
173. Kan B., Kan Y., Zuo L., Shi X., Gao K. Recent progress on all-small molecule organic solar cells using small-molecule nonfullerene acceptors//InfoMat, 2021, Vol. 3, No. 2, P. 175-200.
174. Blom P.W.M., Mihailetschi V.D., Koster L.J.A., Markov D.E. Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells//Advanced Materials, 2007, Vol. 19, No. 12, P. 1551-1566.
175. Mihailetschi V.D., Wildeman J., Blom P.W.M. Space-Charge Limited Photocurrent//Physical Review Letters, 2005, Vol. 94, No. 12, P. 126602.
176. Zhang X., Zuo X., Xie S., Yuan J., Zhou H., Zhang Y. Understanding charge transport and recombination losses in high performance polymer solar cells with non-fullerene acceptors//Journal of Materials Chemistry A, 2017, Vol. 5, No. 33, P. 17230-17239.
177. Duan T., Gao J., Xu T., Kan Z., Chen W., Singh R., Kini G.P., Zhong C., Yu D., Xiao Z., Xiao Z., Lu S. Simple organic donors based on halogenated oligothiophenes for all small molecule solar cells with efficiency over 11%//Journal of Materials Chemistry A, 2020, Vol. 8, No. 12, P. 5843-5847.

ПРИЛОЖЕНИЕ

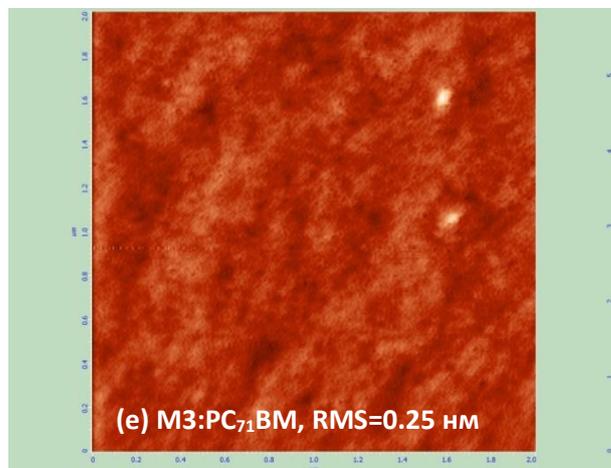
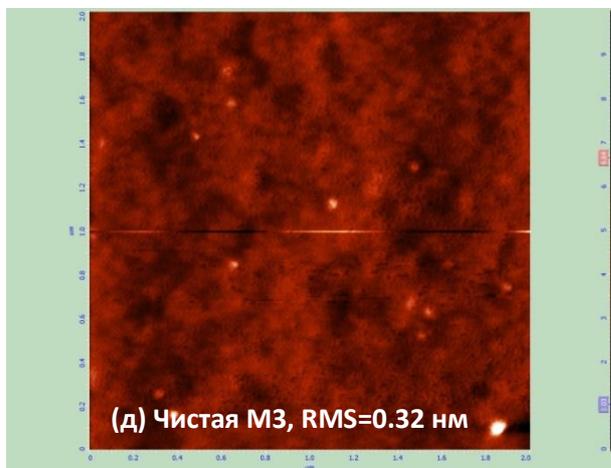
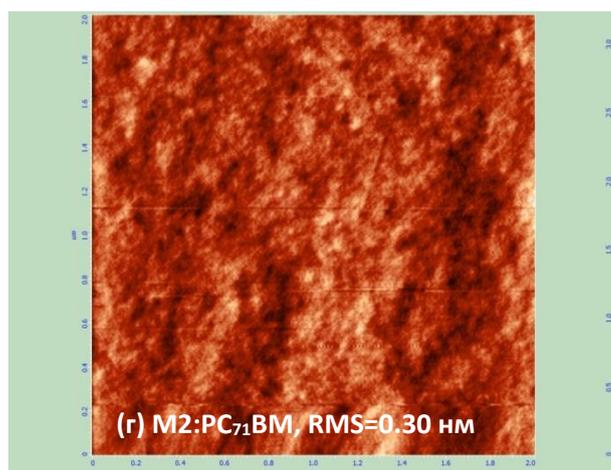
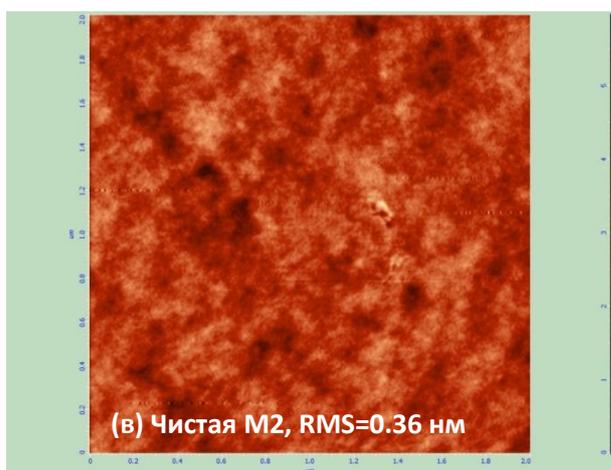
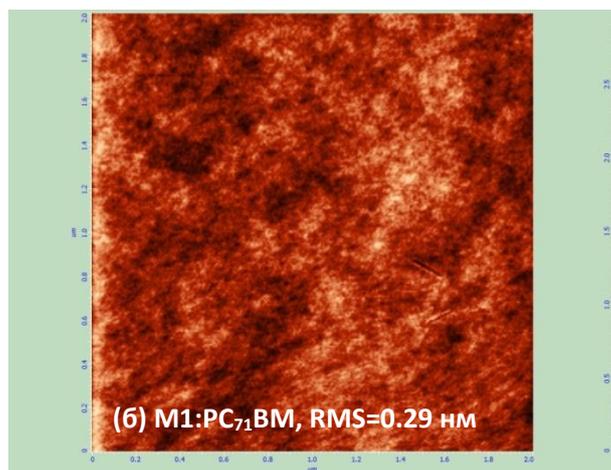
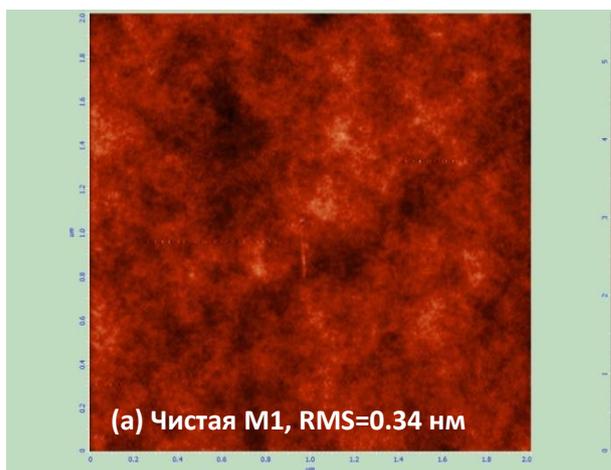
А. Приложение к главе 3

Таблица ПЗ.1. Средние фотоэлектрические параметры ОСЭ на основе М:РС₇₁ВМ с нормальной и инвертированной архитектурами.

М	Архитектура	$J_{кз}$, мА/см ²	$V_{хх}$, В	ФЗ, %	КПД, %
1	нормальная	7.8±0.6	0.937±0.010	49.0±1.0	3.58±0.27
	инвертированная	8.9±0.7	0.856±0.024	43.2±1.3	3.3±0.3
2	нормальная	7.4±1.1	0.878±0.012	44.9±0.5	2.9±0.4
	инвертированная	7.6±0.3	0.72±0.03	36.9±1.6	2.02±0.21
3	нормальная	7.01±0.16	0.800±0.028	42±6	2.4±0.4
	инвертированная	6.52±0.20	0.61±0.12	37.7±1.6	1.5±0.4

Таблица ПЗ.2. Контактные углы смачивания деионизированной водой поверхностей пленок М, РС₇₁ВМ и пленок смесей М:РС₇₁ВМ, пленки были нанесены на PEDOT:PSS и ITO.

М	Подслой	Контактный угол смачивания		
		Чистая М	Чистый РС ₇₁ ВМ	Смесь М:РС ₇₁ ВМ
1	PEDOT:PSS	80.7±0.6	91.3±1.2	84.3±0.2
	ITO	83.2±1.5	91.4±0.7	85.6±1.8
2	PEDOT:PSS	86.5±0.6	91.3±1.2	89.8±0.8
	ITO	87.2±1.4	91.4±0.7	88.9±0.9
3	PEDOT:PSS	93.1±0.2	91.3±1.2	91.8±0.6
	ITO	92.8±0.7	91.4±0.7	90.5±0.4



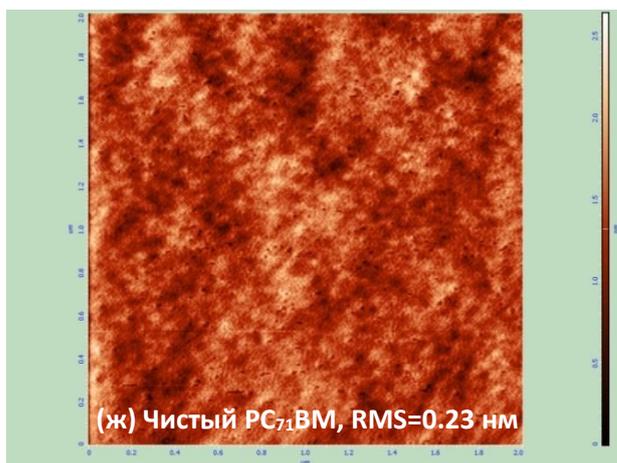


Рисунок ПЗ.1. Изображения атомно-силовой микроскопии чистых пленок М (а,в,д), PC₇₁BM (ж) и пленок смесей М:PC₇₁BM (б,г,е).

Б. Приложение к главе 4

Б.1. ВАХ ОСЭ с алюминиевым катодом

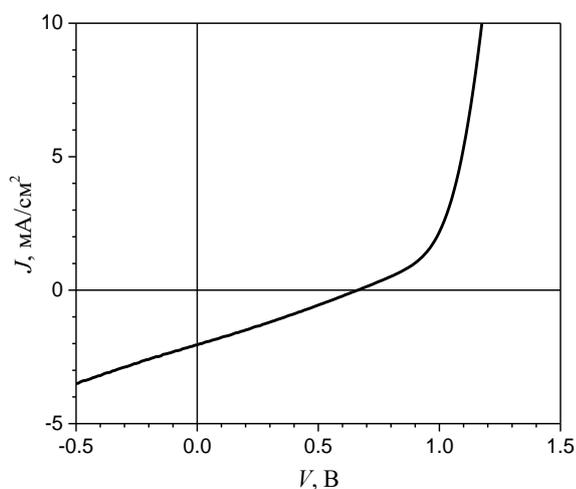


Рисунок П4.1. ВАХ однокомпонентных ОСЭ на основе N(Ph-2T-DCV-Et)₃ с алюминиевым катодом при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G).

Б.2. Средние фотоэлектрические характеристики

Таблица П4.1. Фотоэлектрические характеристики однокомпонентных ОСЭ на основе N(Ph-nT-DCV-R)₃ при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G), усредненные по восьми устройствам.

Материал активного слоя	$J_{кз}$, мА/см ²	$V_{хх}$, В	Φ_3 , %	КПД, %
N(Ph-2T-DCV-Et) ₃	3.48 ± 0.05	1.04 ± 0.09	27.2 ± 0.5	0.98 ± 0.08
N(Ph-2T-DCV-Ph) ₃	3.34 ± 0.02	0.98 ± 0.07	28.1 ± 0.7	0.92 ± 0.06
N(Ph-3T-DCV-Ph) ₃	3.65 ± 0.04	1.05 ± 0.03	28.0 ± 0.2	1.07 ± 0.05
N(Ph-3T-DCV-Hex) ₃	3.16 ± 0.03	1.10 ± 0.03	25.9 ± 0.3	0.90 ± 0.03

Б.3. Подвижность носителей заряда

Подвижность носителей заряда определялась методом ТОПЗ (см. п. 2.5).

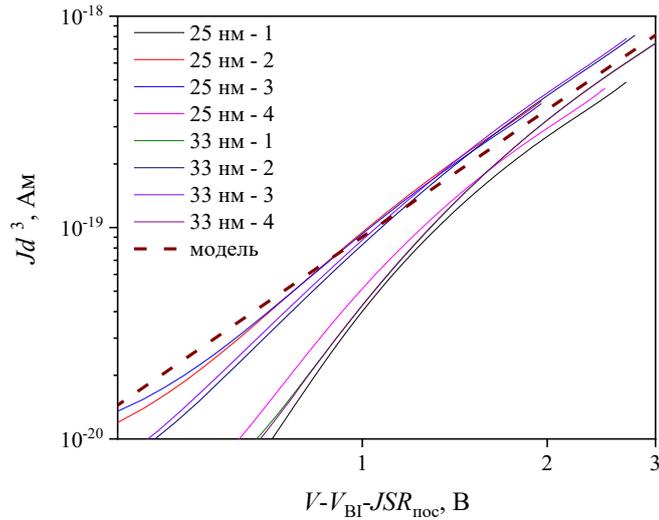


Рисунок П4.2. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (25 ± 3 и 33 ± 3 нм) на основе $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

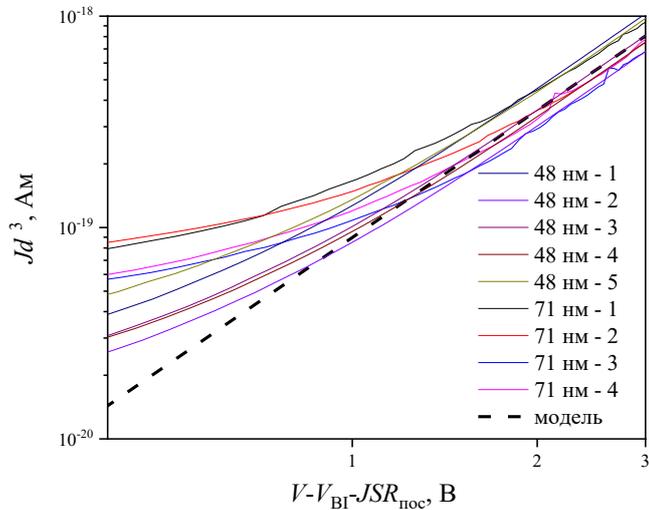


Рисунок П4.3. ВАХ униполярных электронных устройств двух разных толщин активного слоя (48 ± 3 и 71 ± 3 нм) на основе $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$ (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения электронных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

В. Приложение к главе 5

І. Тип центра

В.1. Подвижность зарядов в однокомпонентных пленках

Подвижность носителей заряда определялась методом ТОПЗ (см. п. 2.5).

Дырочная подвижность

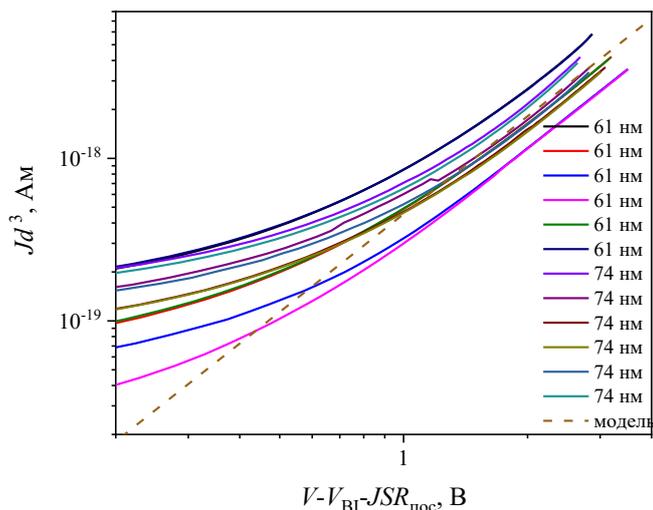


Рисунок П5.1. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (61 ± 3 и 74 ± 3 нм) на основе ТФА (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

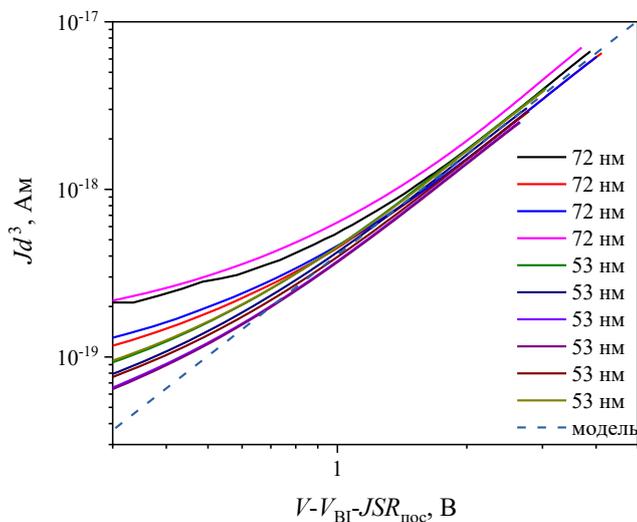


Рисунок П5.2. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (53 ± 3 и 72 ± 3 нм) на основе м-ТФА (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

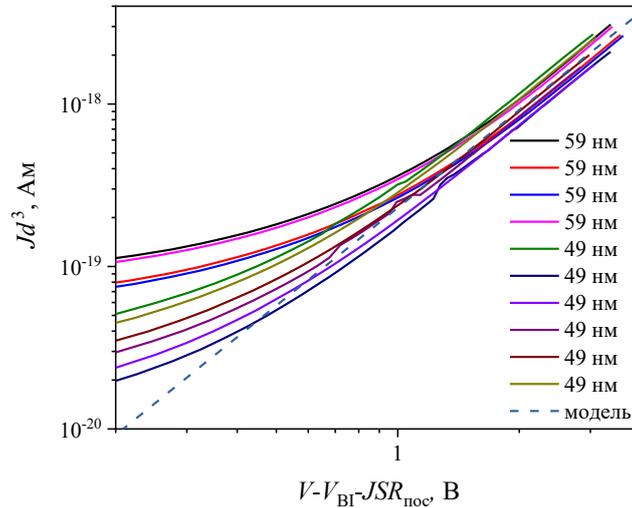


Рисунок П5.3. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (49 ± 3 и 59 ± 3 нм) на основе с-ТФА (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

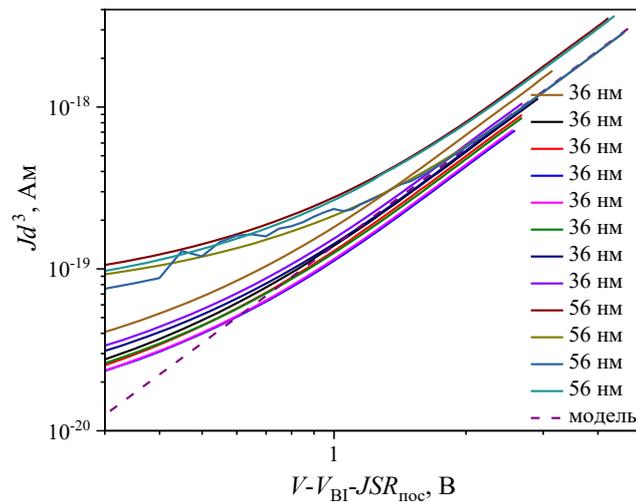


Рисунок П5.4. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (36 ± 3 и 56 ± 3 нм) на основе s-КБЗ (сплошные линии).

Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

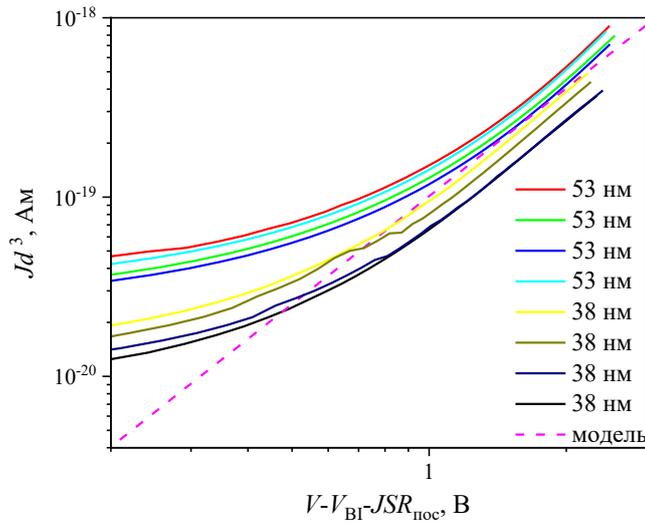


Рисунок П5.5. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (38 ± 3 и 53 ± 3 нм) на основе t-КБЗ (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

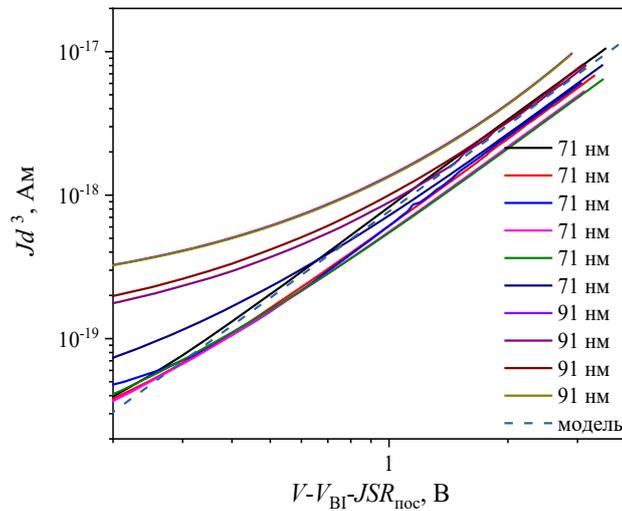


Рисунок П5.6. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (71 ± 3 и 91 ± 3 нм) на основе БТИ (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

Электронная подвижность

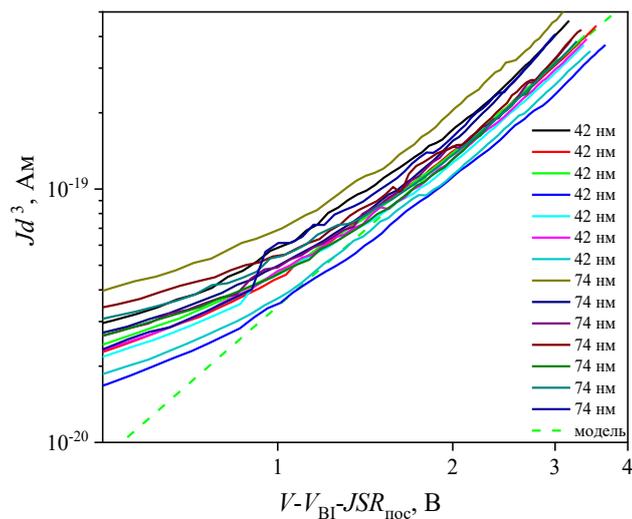


Рисунок П5.7. ВАХ униполярных электронных устройств двух разных толщин активного слоя (42 ± 3 и 74 ± 3 нм) на основе ТФА (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения электронных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

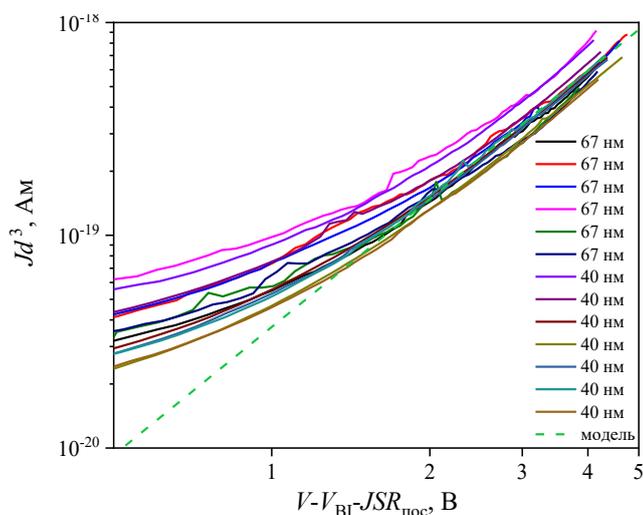


Рисунок П5.8. ВАХ униполярных электронных устройств двух разных толщин активного слоя (40 ± 3 и 67 ± 3 нм) на основе м-ТФА (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения электронных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

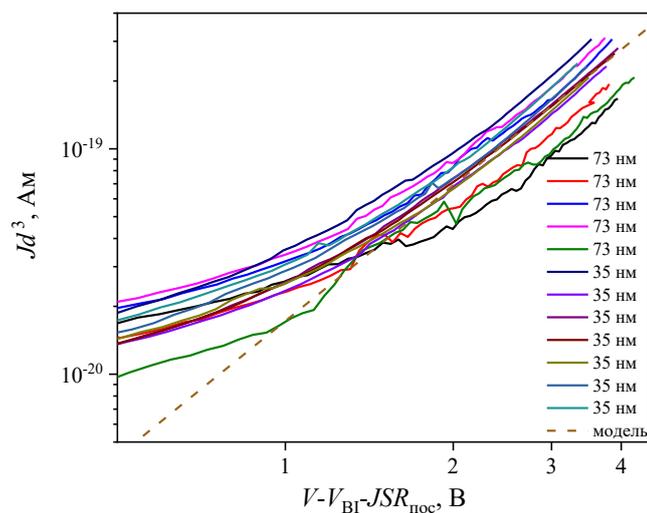


Рисунок П5.9. ВАХ униполярных электронных устройств двух разных толщин активного слоя (35 ± 3 и 73 ± 3 нм) на основе с-ТФА (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения электронных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

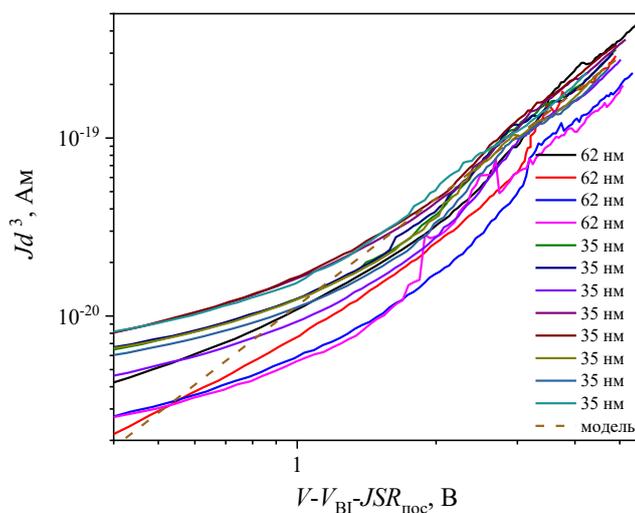


Рисунок П5.10. ВАХ униполярных электронных устройств двух разных толщин активного слоя (35 ± 3 и 62 ± 3 нм) на основе с-КБЗ (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения электронных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

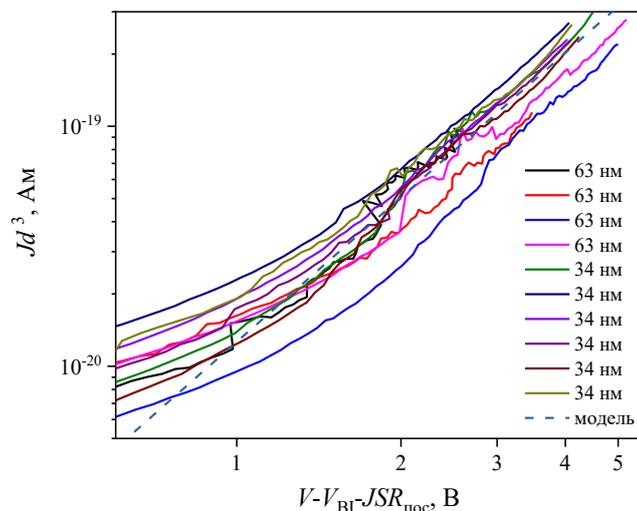


Рисунок П5.11. ВАХ униполярных электронных устройств двух разных толщин активного слоя (34 ± 3 и 63 ± 3 нм) на основе t-КБЗ (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения электронных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

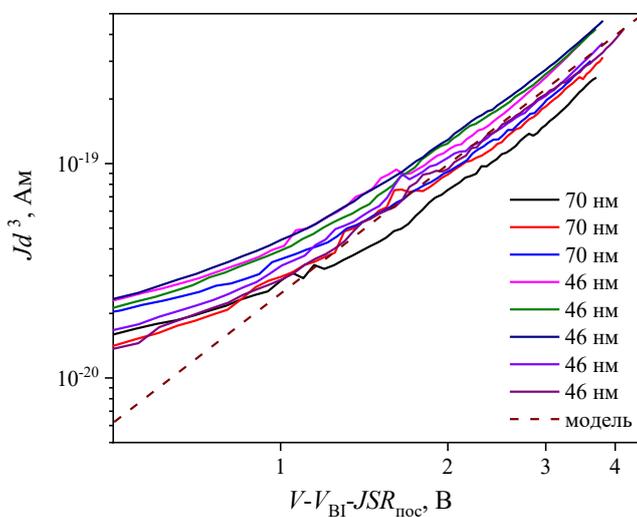


Рисунок П5.12. ВАХ униполярных электронных устройств двух разных толщин активного слоя (46 ± 3 и 70 ± 3 нм) на основе БТИ (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения электронных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

В.2. Подвижность зарядов в пленках на основе смесей

Подвижность носителей заряда определялась методом ТОПЗ (см. п. 2.5).

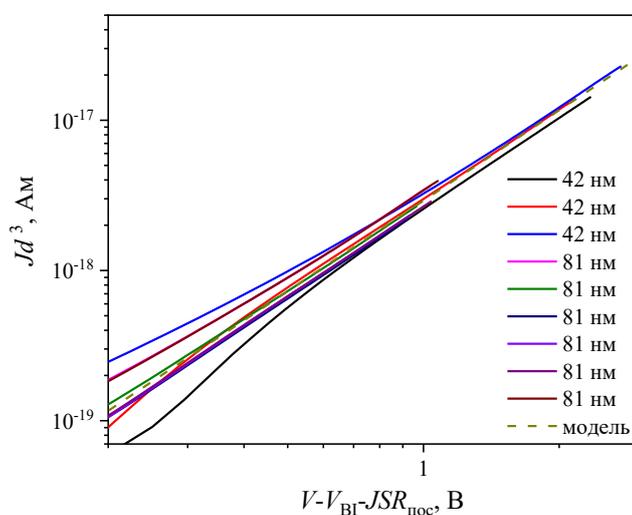


Рисунок П5.13. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (42 ± 3 и 81 ± 3 нм) на основе ТФА:РС₇₁ВМ (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

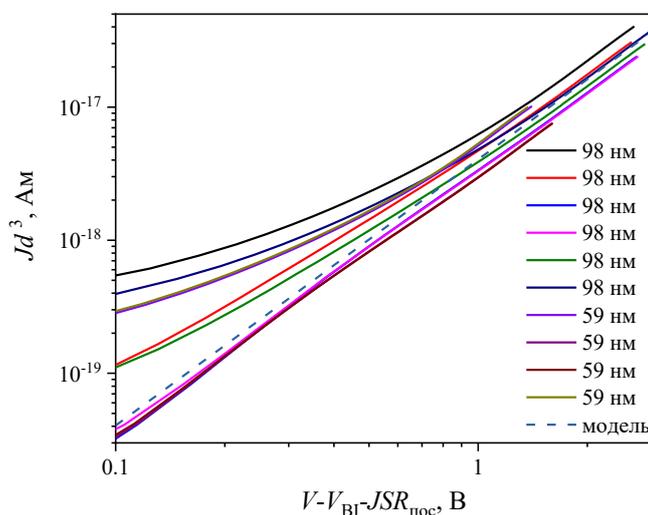


Рисунок П5.14. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (59 ± 3 и 98 ± 3 нм) на основе м-ТФА:РС₇₁ВМ (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

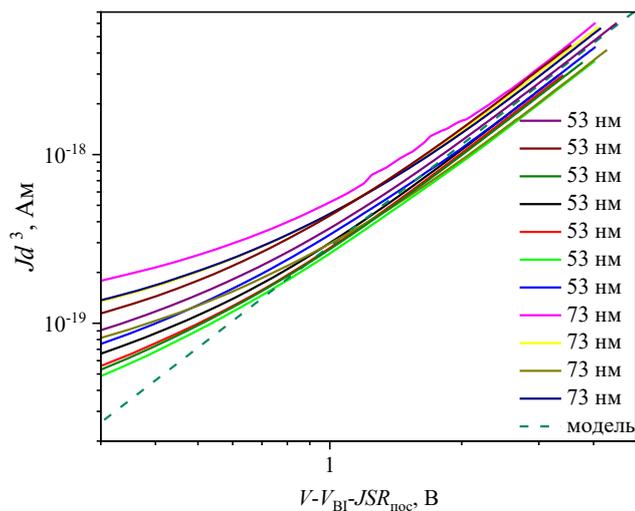


Рисунок П5.15. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (53 ± 3 и 73 ± 3 нм) на основе с-ТФА:PC₇₁BM (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

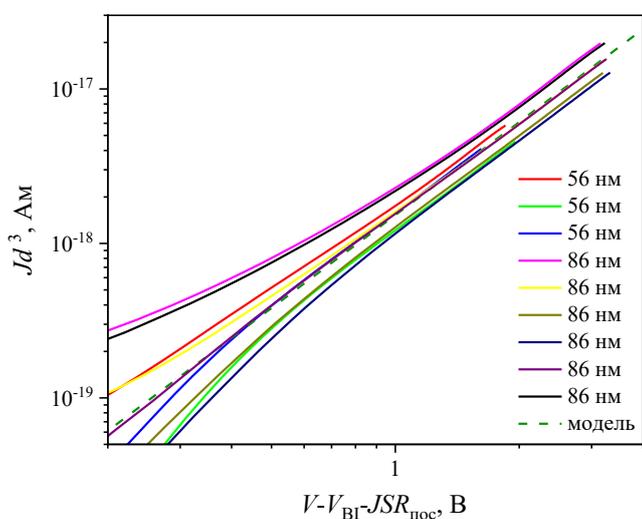


Рисунок П5.16. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (56 ± 3 и 86 ± 3 нм) на основе s-КБЗ:PC₇₁BM (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

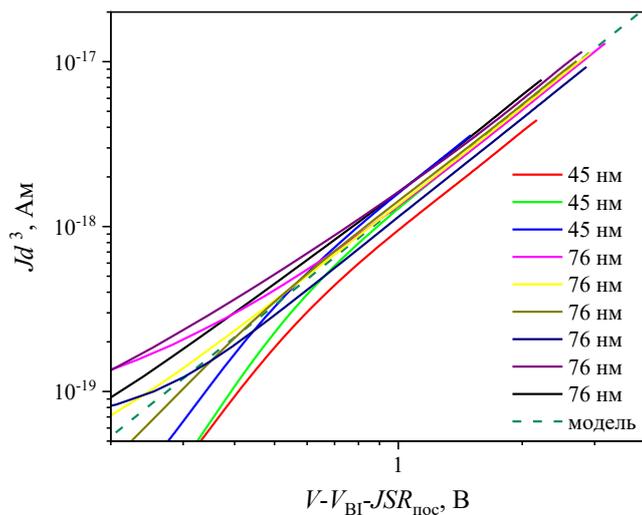


Рисунок П5.17. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (45 ± 3 и 76 ± 3 нм) на основе t-КБЗ:PC₇₁BM (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

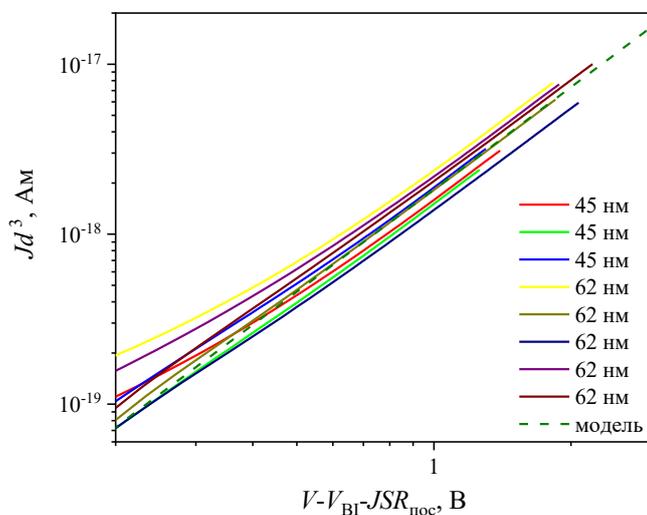


Рисунок П5.18. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (45 ± 3 и 62 ± 3 нм) на основе БТИ:PC₇₁BM (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

В.3. Морфология поверхности пленок

Однокомпонентные пленки

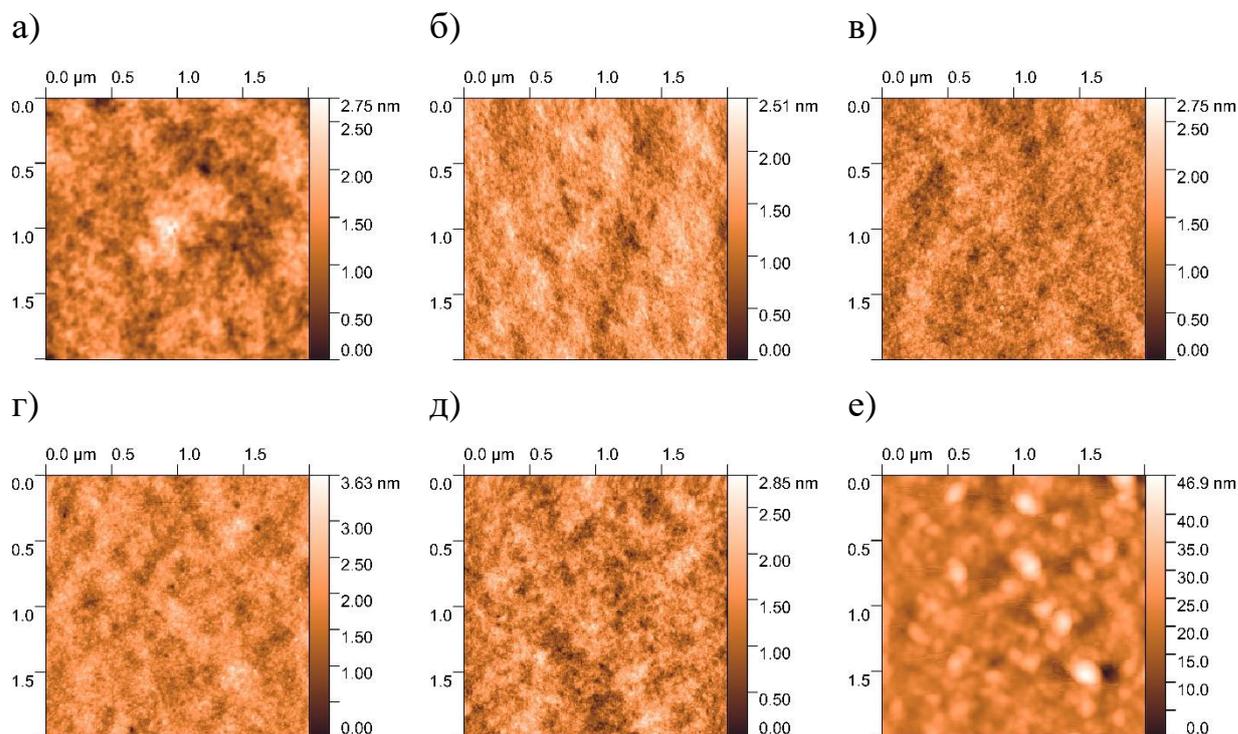
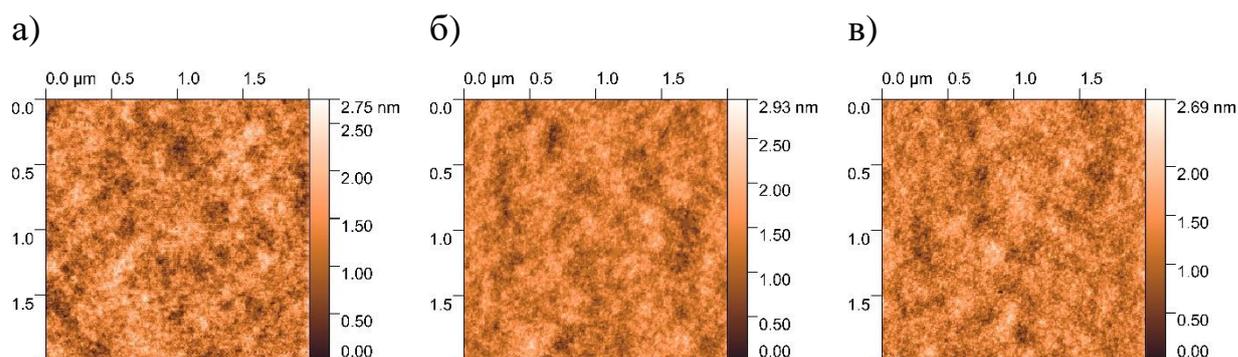


Рисунок П5.19. Морфология поверхности (скан АСМ) пленок ТФА, $RMS=0.33$ нм (а); м-ТФА, $RMS=0.31$ нм (б); с-ТФА, $RMS=0.30$ нм (в); s-КБЗ, $RMS=0.36$ нм (г); t-КБЗ, $RMS=0.37$ нм (д); БТИ, $RMS=4.60$ нм (е).

Пленки на основе смесей



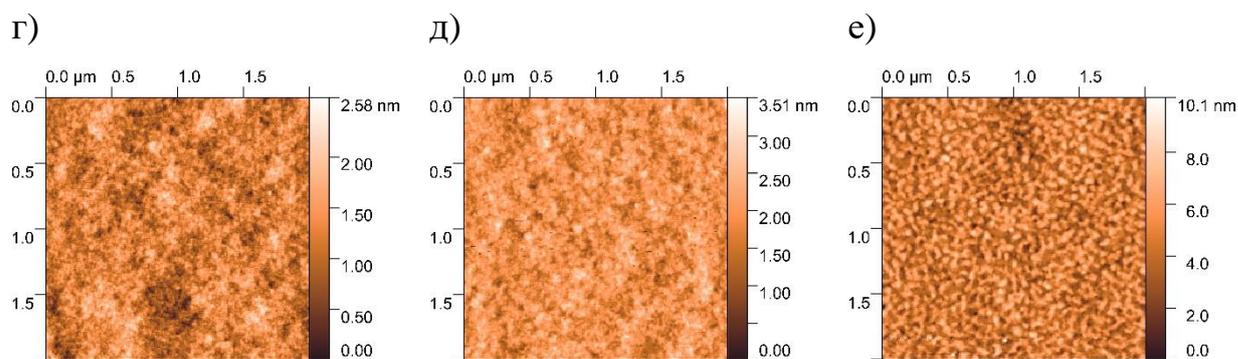


Рисунок П5.20. Морфология поверхности (скан АСМ) пленок ТФА:PC₇₁BM, RMS=0.36 нм (а); м-ТФА:PC₇₁BM, RMS=0.30 нм (б); с-ТФА:PC₇₁BM, RMS=0.31 нм (в); s-КБЗ:PC₇₁BM, RMS=0.33 нм (г); t-КБЗ:PC₇₁BM, RMS=0.36 нм (д); БТИ:PC₇₁BM, RMS=1.28 нм (е).

В.4. Средние фотоэлектрические характеристики

Таблица П5.1. Фотоэлектрические характеристики однокомпонентных ОСЭ при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G), усредненные по восьми устройствам.

Материал активного слоя	$J_{кз}$, мА/см ²	$V_{хх}$, В	ФЗ, %	КПД, %
ТФА	1.66 ± 0.05	1.06 ± 0.13	24.7 ± 1.1	0.43 ± 0.04
м-ТФА	1.628 ± 0.018	0.96 ± 0.14	24.6 ± 1.0	0.38 ± 0.04
с-ТФА	0.524 ± 0.008	0.57 ± 0.10	27.3 ± 1.1	0.081 ± 0.011
s-КБЗ	1.32 ± 0.05	1.01 ± 0.08	24.7 ± 0.5	0.327 ± 0.013
t-КБЗ	0.452 ± 0.018	0.92 ± 0.17	23.3 ± 1.8	0.096 ± 0.013
БТИ	3.962 ± 0.028	0.755 ± 0.020	30.4 ± 0.5	0.910 ± 0.021

Таблица П5.2. Фотоэлектрические характеристики гетеропереходных ОСЭ на основе смесей с РС₇₁ВМ при освещении (100 мВт/см², спектр АМ1.5G), усредненные по восьми устройствам.

Материал донора	$J_{кз}$, мА/см ²	$V_{хх}$, В	ФЗ, %	КПД, %
ТФА	7.91 ± 0.10	0.983 ± 0.009	45.0 ± 0.8	3.50 ± 0.12
м-ТФА	6.87 ± 0.23	0.8892 ± 0.0014	38.2 ± 0.8	2.34 ± 0.13
с-ТФА	8.64 ± 0.04	1.004 ± 0.010	38.5 ± 1.0	3.34 ± 0.12
s-КБЗ	4.95 ± 0.14	1.060 ± 0.012	30.81 ± 0.16	1.617 ± 0.029
t-КБЗ	2.01 ± 0.04	0.81 ± 0.12	28.2 ± 1.3	0.46 ± 0.07
БТИ	7.58 ± 0.10	0.936 ± 0.004	50.5 ± 1.9	3.59 ± 0.18

II. Длина π -спейсера

В.5. Подвижность зарядов в однокомпонентных пленках

Подвижность носителей заряда определялась методом ТОПЗ (см. п. 2.5).

Дырочная подвижность

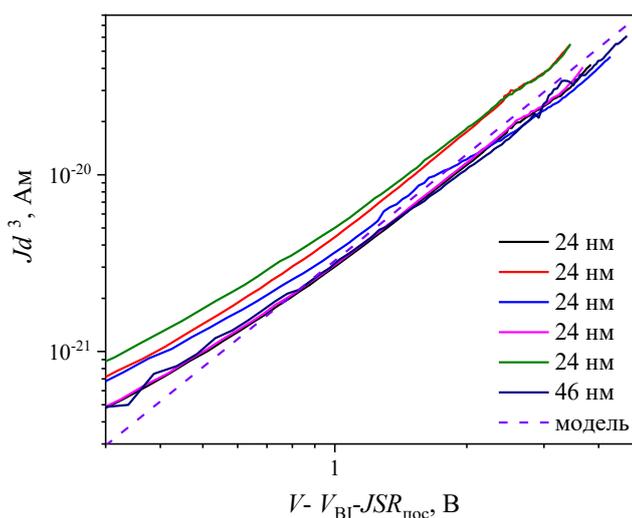


Рисунок П5.21. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (24 ± 3 и 46 ± 3 нм) на основе 0Т (сплошные линии). Пунктирная

линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

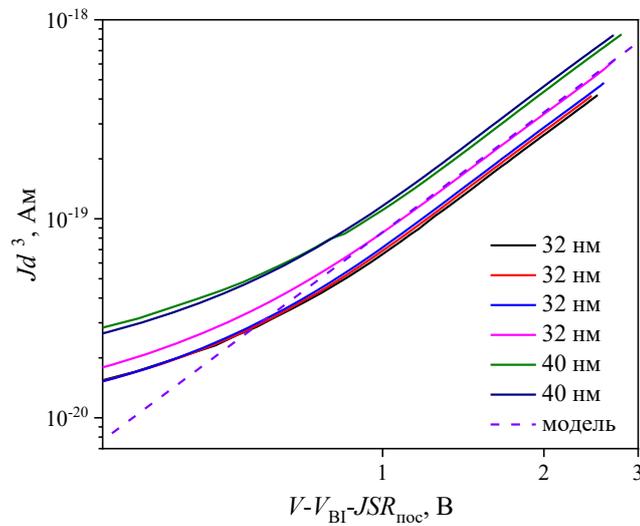


Рисунок П5.22. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (32 ± 3 и 40 ± 3 нм) на основе 1Т (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

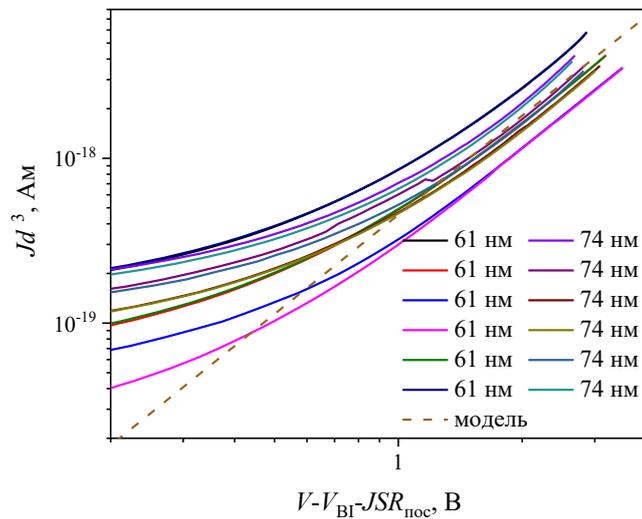


Рисунок П5.23. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (61 ± 3 и 74 ± 3 нм) на основе 2Т (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

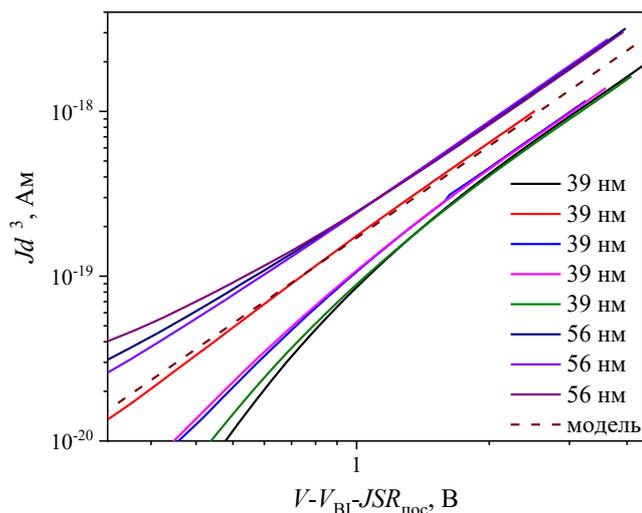


Рисунок П5.24. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (39 ± 3 и 56 ± 3 нм) на основе 3Т (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

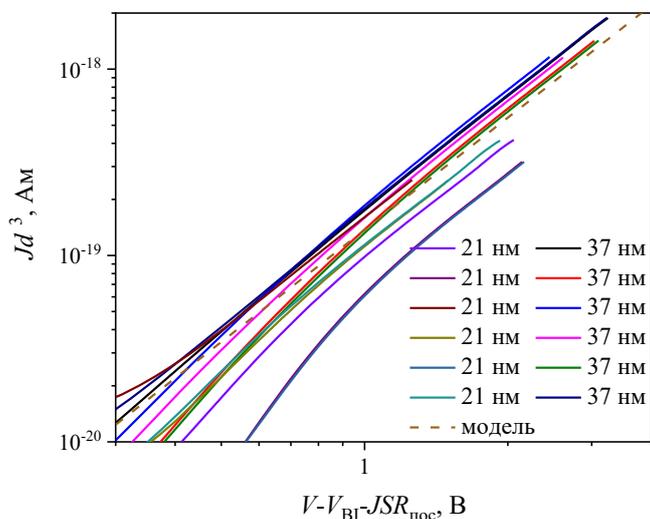


Рисунок П5.25. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (21 ± 3 и 37 ± 3 нм) на основе 4Т (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

Электронная подвижность

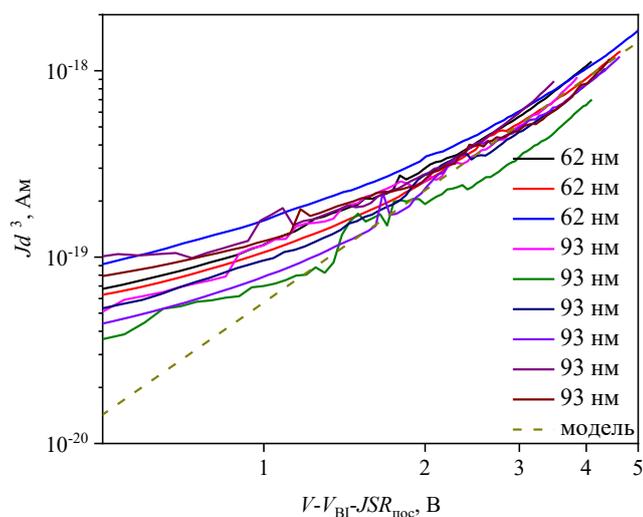


Рисунок П5.26. ВАХ униполярных электронных устройств двух разных толщин активного слоя (62 ± 3 и 93 ± 3 нм) на основе 1Т (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения электронных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

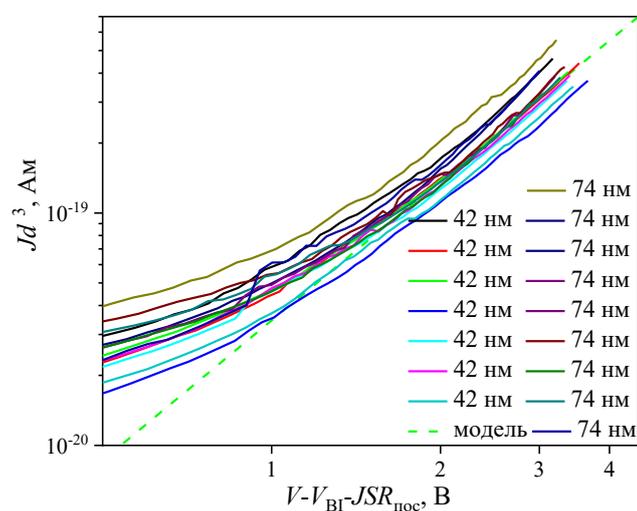


Рисунок П5.27. ВАХ униполярных электронных устройств двух разных толщин активного слоя (42 ± 3 и 74 ± 3 нм) на основе 2Т (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения электронных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

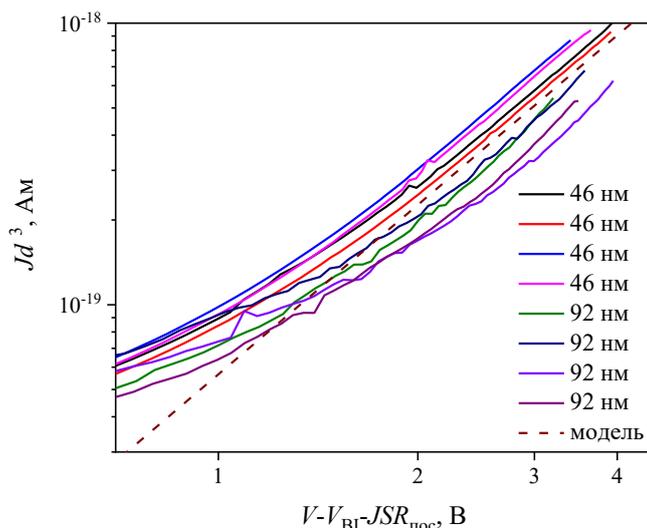


Рисунок П5.28. ВАХ униполярных электронных устройств двух разных толщин активного слоя (46 ± 3 и 92 ± 3 нм) на основе 3Т (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения электронных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

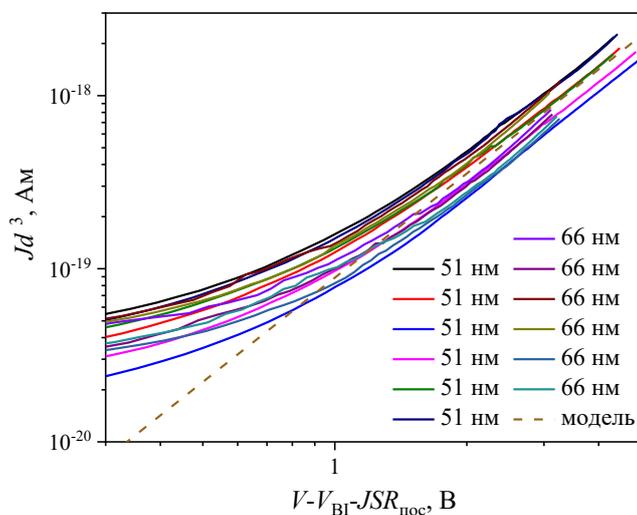


Рисунок П5.29. ВАХ униполярных электронных устройств двух разных толщин активного слоя (51 ± 3 и 66 ± 3 нм) на основе 4Т (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения электронных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

В.6. Подвижность зарядов в пленках на основе смесей

Подвижность носителей заряда определялась методом ТОПЗ (см. п. 2.5).

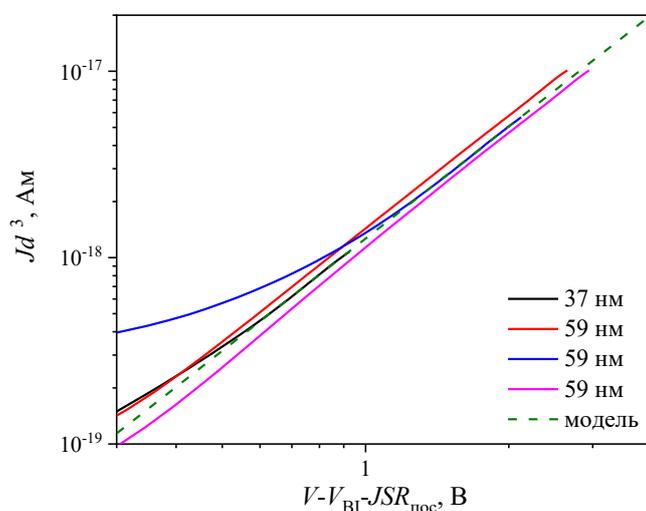


Рисунок П5.30. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (37 ± 3 и 59 ± 3 нм) на основе 0T:PC₇₁BM (1:10) (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

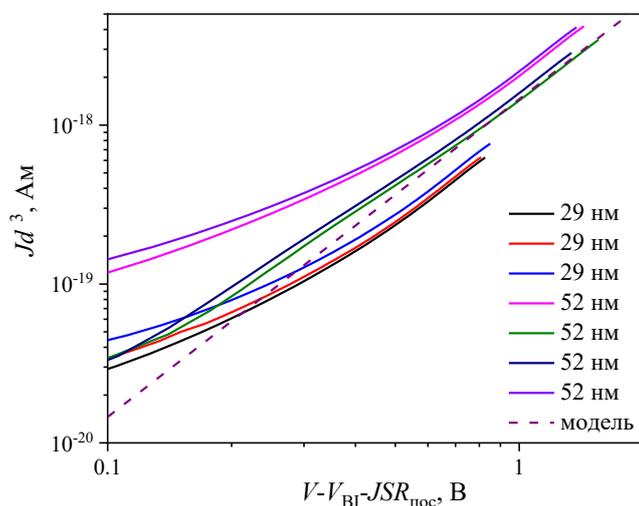


Рисунок П5.31. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (29 ± 3 и 52 ± 3 нм) на основе 1T:PC₇₁BM (1:4) (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

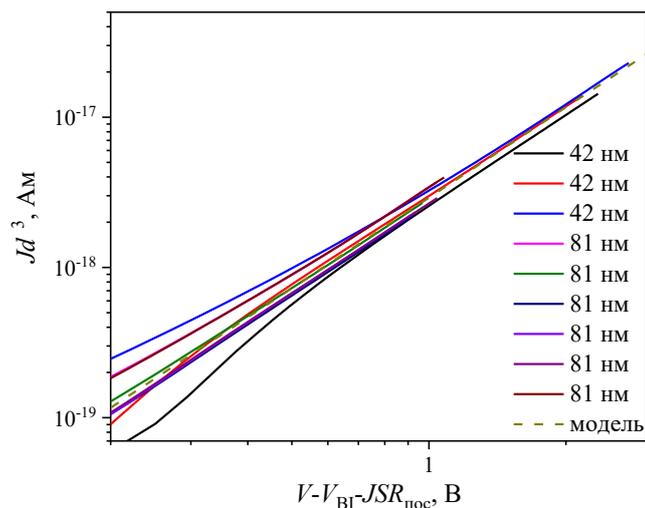


Рисунок П5.32. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (42 ± 3 и 81 ± 3 нм) на основе 2Т:PC₇₁BM (1:2) (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

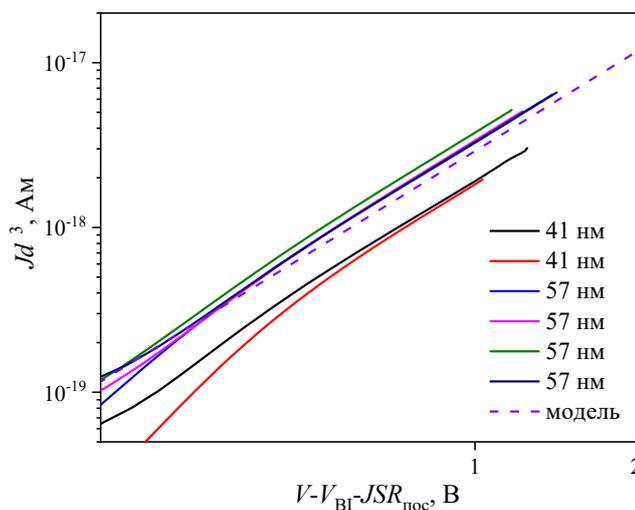


Рисунок П5.33. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (41 ± 3 и 57 ± 3 нм) на основе 3Т:PC₇₁BM (1:3) (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

В.7. Средние фотоэлектрические характеристики

Таблица П5.3. Фотоэлектрические характеристики однокомпонентных ОСЭ на основе 1Т-4Т при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G), усредненные по восьми устройствам.

Материал активного слоя	$J_{кз}$, мА/см ²	$V_{хх}$, В	ФЗ, %	КПД, %
1Т	0.248±0.007	0.87±0.17	24.7±2.2	0.053±0.005
2Т	1.66±0.05	1.06±0.13	24.7±1.1	0.43±0.04
3Т	3.16±0.03	1.10±0.03	25.9±0.3	0.90±0.03
4Т	3.57±0.06	1.032±0.014	28.78±0.27	1.061±0.018

Таблица П5.4. Фотоэлектрические характеристики гетеропереходных ОСЭ на основе 0Т-3Т в смесях с РС₇₁ВМ (в скобках указано массовое соотношение донор:акцептор) при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G), усредненные по восьми устройствам.

Материал активного слоя	$J_{кз}$, мА/см ²	$V_{хх}$, В	ФЗ, %	КПД, %
0Т:РС ₇₁ ВМ (1:10)	0.3669±0.0028	0.5±0.4	29±3	0.05±0.04
1Т:РС ₇₁ ВМ (1:4)	4.103±0.023	1.026±0.018	31.3±0.7	1.32±0.05
2Т:РС ₇₁ ВМ (1:2)	7.91±0.10	0.983±0.009	45.0±0.8	3.50±0.12
3Т:РС ₇₁ ВМ (1:3)	7.32±0.05	0.8978±0.0018	49.2±0.7	3.24±0.05

В.8. Оптимизация массового соотношения донор:акцептор

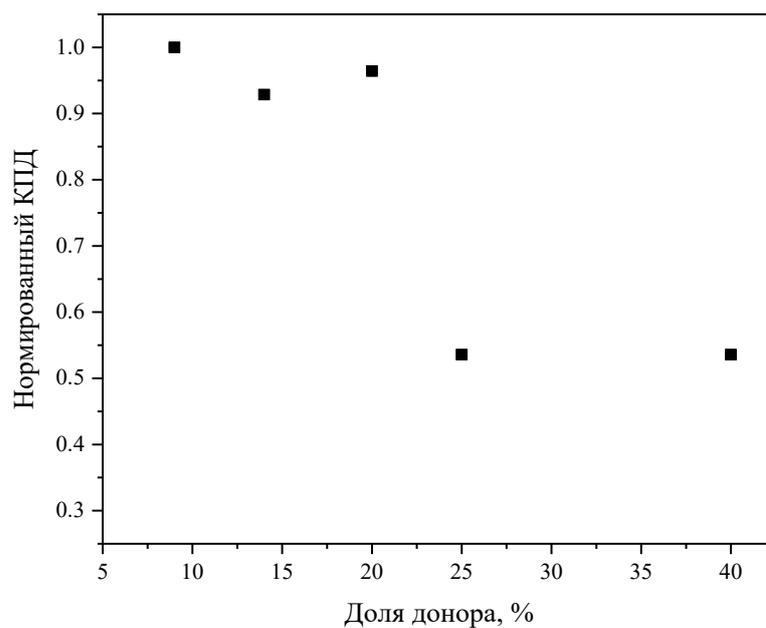


Рисунок П5.34. Зависимость КПД от доли донора в смеси 0Т:РС₇₁ВМ.

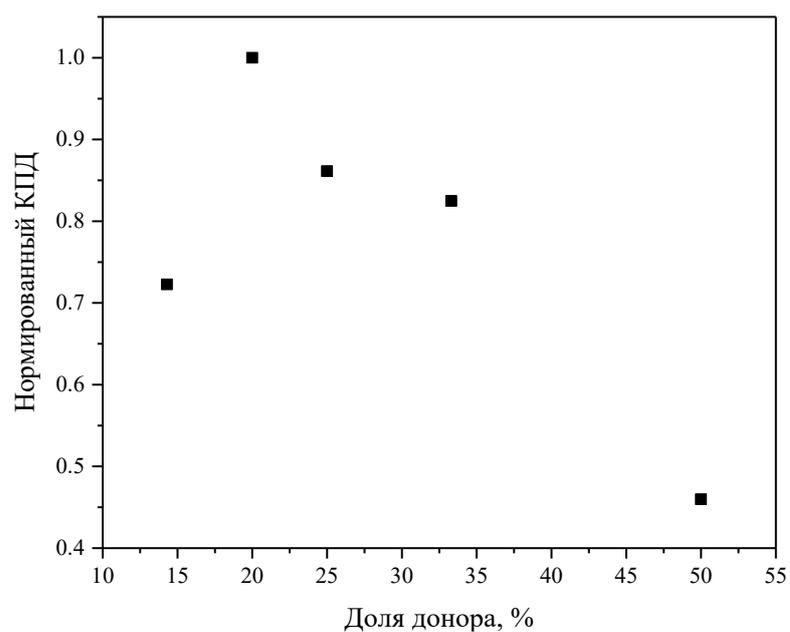


Рисунок П5.35. Зависимость КПД от доли донора в смеси 1Т:РС₇₁ВМ.

Для устройств на основе 2Т наибольший КПД достигается при массовом соотношении донора и акцептора 1:2 [94].

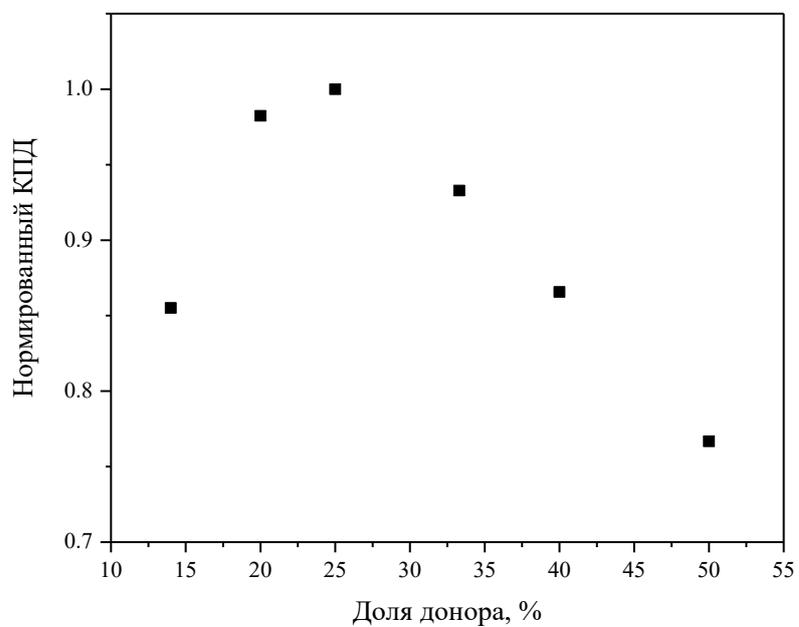


Рисунок П5.36. Зависимость КПД от доли донора в смеси 3Т:РС₇₁ВМ.

Г. Приложение к главе 6

Г.1. Средние фотоэлектрические характеристики

Таблица П6.1. Фотоэлектрические характеристики гетеропереходных ОСЭ при освещении (100 мВт/см^2 , спектр AM1.5G), усредненные по восьми устройствам.

Материал активного слоя	$J_{\text{кз}}$, мА/см^2	$V_{\text{хх}}$, В	ФЗ, %	КПД, %
5T-DCV:IDIC	0.83 ± 0.08	0.74 ± 0.14	30.4 ± 1.0	0.19 ± 0.05
7T-DCV:IDIC	2.930 ± 0.020	0.873 ± 0.007	39.4 ± 0.8	1.01 ± 0.03
5T-CNA:IDIC	3.4 ± 0.6	0.987 ± 0.009	47.2 ± 1.5	1.58 ± 0.26
7T-CNA:IDIC	6.47 ± 0.25	0.8100 ± 0.0020	58 ± 3	3.07 ± 0.27
5T-CNA:Y6	11.29 ± 0.07	0.8400936 ± 0.0000010	60.8 ± 0.9	5.76 ± 0.11
7T-CNA:Y6	15.2 ± 0.4	0.7001166 ± 0.0000015	66.9 ± 0.8	7.13 ± 0.09

Г.2. Оптимизация устройств

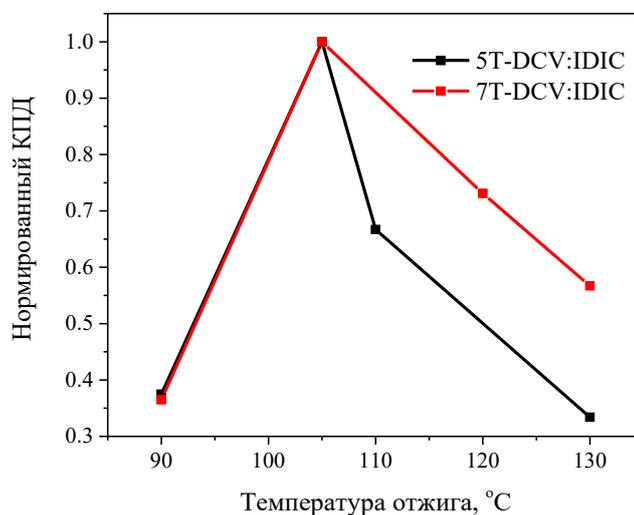


Рисунок П6.1. Оптимизация температуры термического отжига для 5T-DCV:IDIC и 7T-DCV:IDIC.

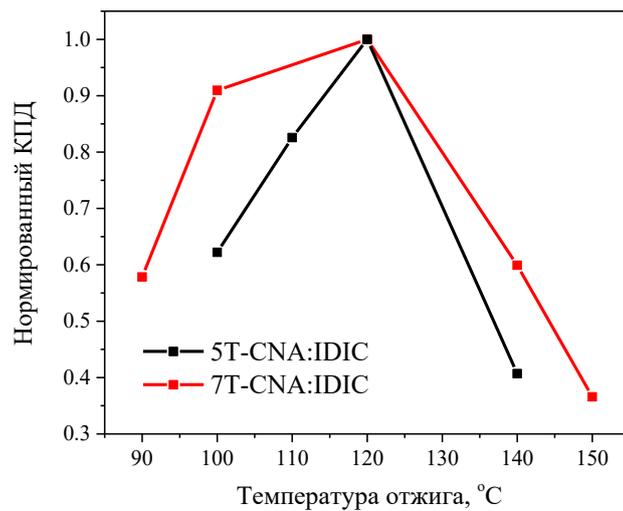


Рисунок П6.2. Оптимизация температуры термического отжига для 5T-CNA:IDIC и 7T-CNA:IDIC.

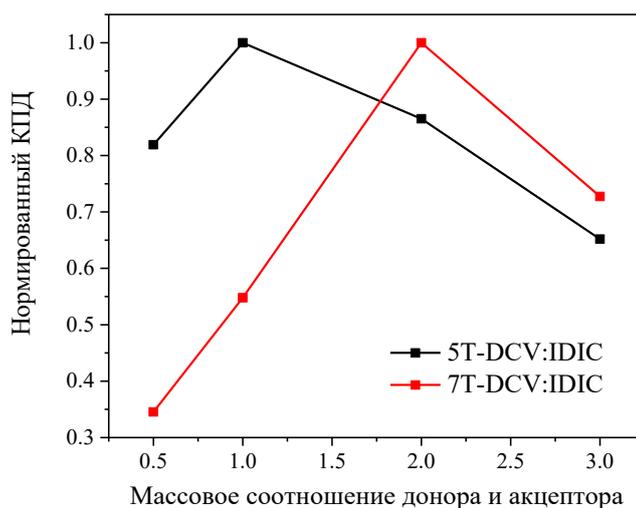


Рисунок П6.3. Оптимизация массового соотношения донора и акцептора для 5T-DCV:IDIC и 7T-DCV:IDIC.

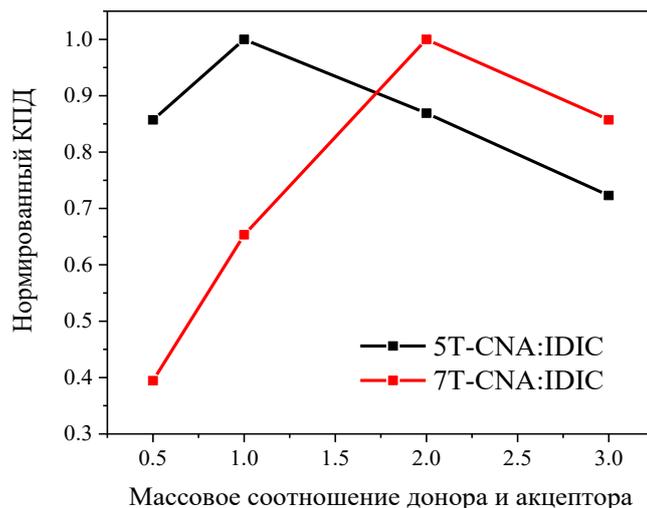


Рисунок П6.4. Оптимизация массового соотношения донора и акцептора для 5T-CNA:IDIC и 7T-CNA:IDIC.

Таблица П6.2. Скрининговые фотоэлектрические характеристики гетеропереходных ОСЭ на основе олиготиофенов и Y6 при освещении (100 мВт/см², спектр AM1.5G).

Материал активного слоя	$J_{кз}$, мА/см ²	$V_{хх}$, В	ФЗ, %	КПД, %
5T-DCV:Y6	3.24	0.72	15.43	0.36
7T-DCV:Y6	2.27	0.81	29.48	0.54
5T-CNA:Y6	11.8	0.83	46.86	4.59
7T-CNA:Y6	12.2	0.69	61.59	5.20

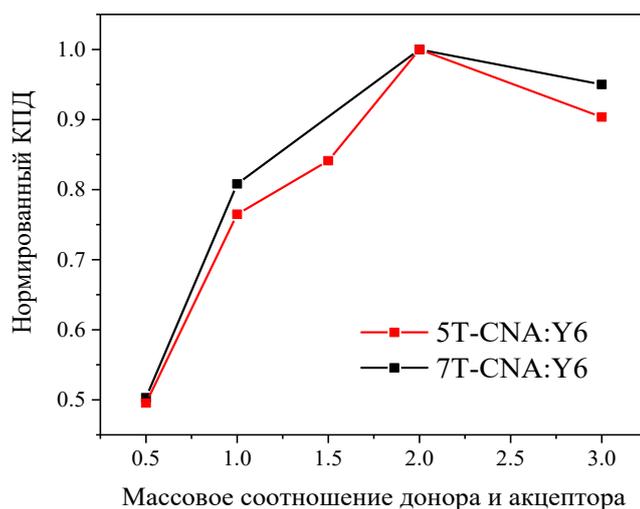


Рисунок П6.5. Оптимизация массового соотношения донора и акцептора для 5T-CNA:Y6 и 7T-CNA:Y6.

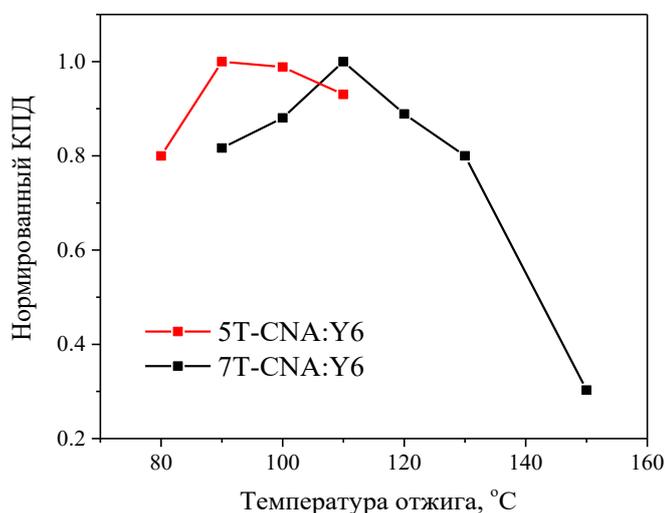


Рисунок П6.6. Оптимизация температуры термического отжига для 5T-CNA:Y6 и 7T-CNA:Y6.

Г.3. Подвижность носителей заряда

Подвижность носителей заряда определялась методом ТОПЗ (см. п. 2.5).

Дырочная подвижность

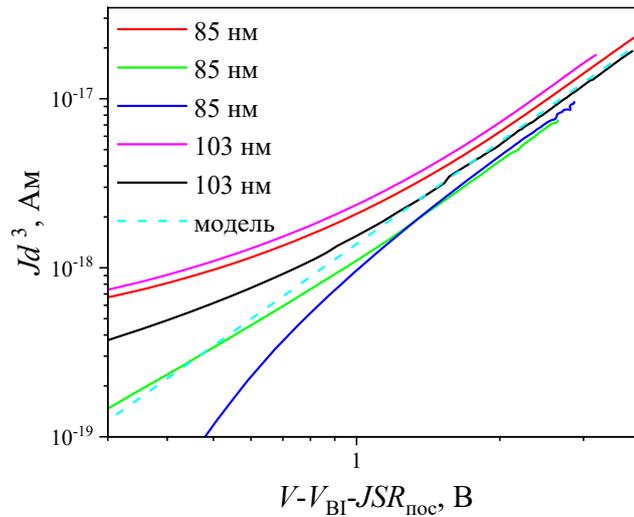


Рисунок П6.7. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (85 ± 3 и 103 ± 3 нм) на основе 5T-DCV:IDIC (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

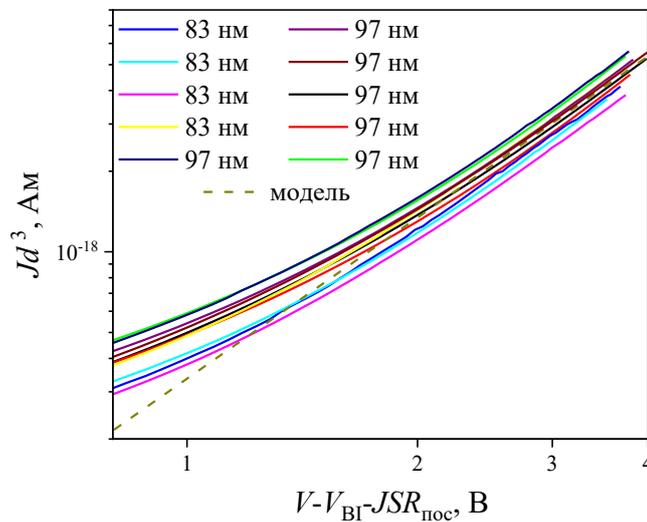


Рисунок П6.8. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (83 ± 3 и 97 ± 3 нм) на основе 7T-DCV:IDIC (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

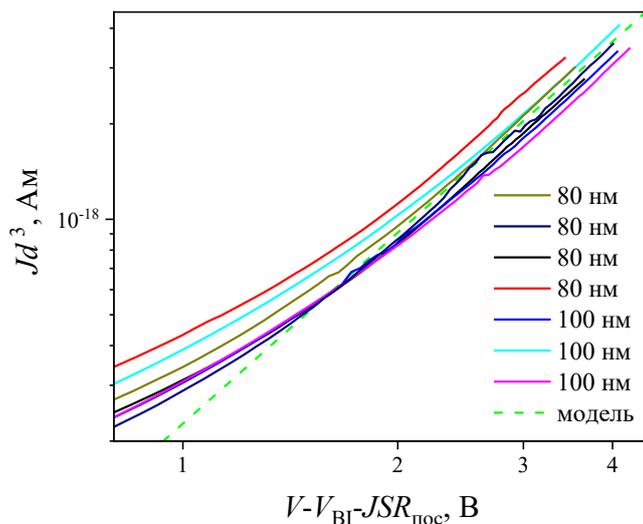


Рисунок П6.9. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (80 ± 3 и 100 ± 3 нм) на основе 5Т-СНА:IDIC (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

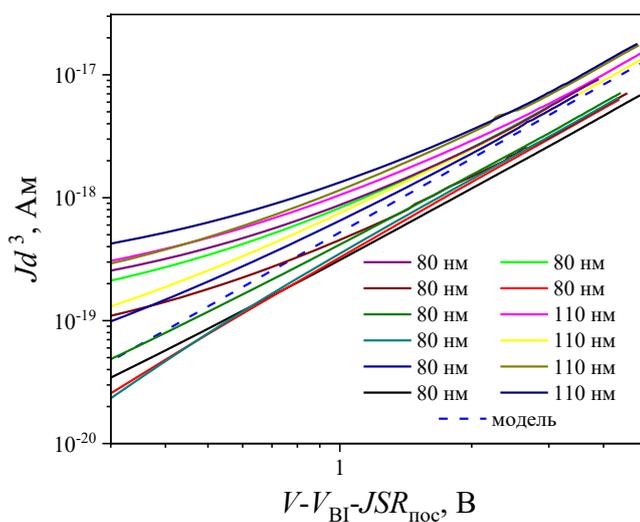


Рисунок П6.10. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (80 ± 3 и 110 ± 3 нм) на основе 7Т-СНА:IDIC (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

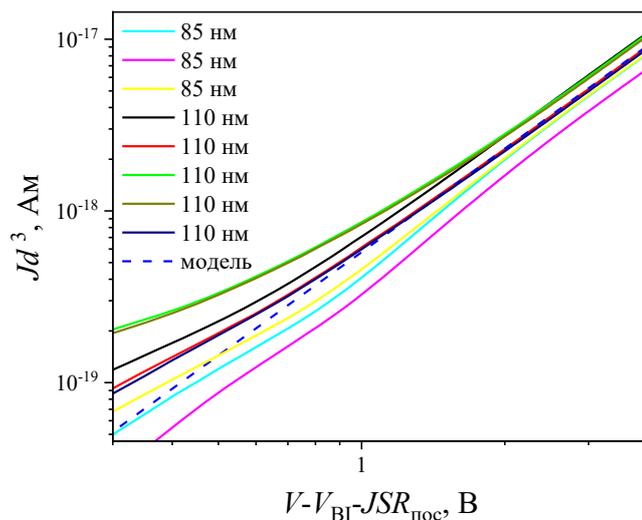


Рисунок П6.11. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (85 ± 3 и 110 ± 3 нм) на основе 5Т-СНА:У6 (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

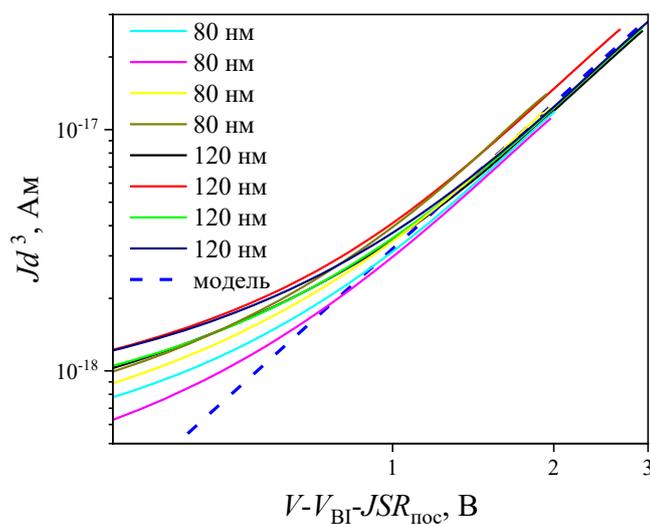


Рисунок П6.12. ВАХ униполярных дырочных устройств двух разных толщин активного слоя (80 ± 3 и 120 ± 3 нм) на основе 7Т-СНА:У6 (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения дырочных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

Электронная подвижность

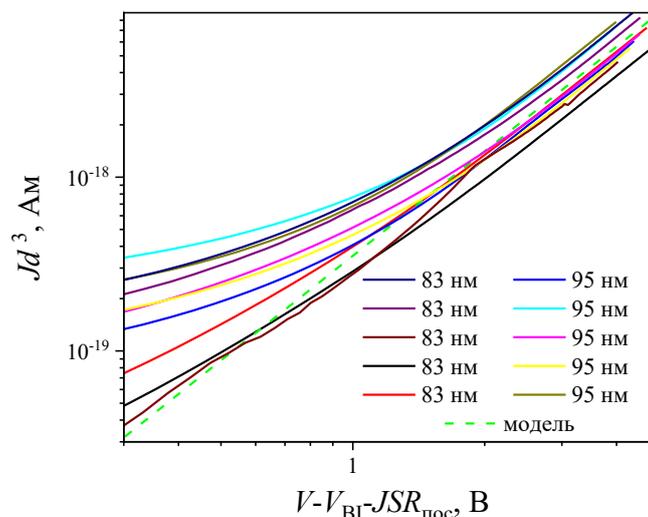


Рисунок П6.13. ВАХ униполярных электронных устройств двух разных толщин активного слоя (83 ± 3 и 95 ± 3 нм) на основе 5T-DCV:IDIC (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения электронных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

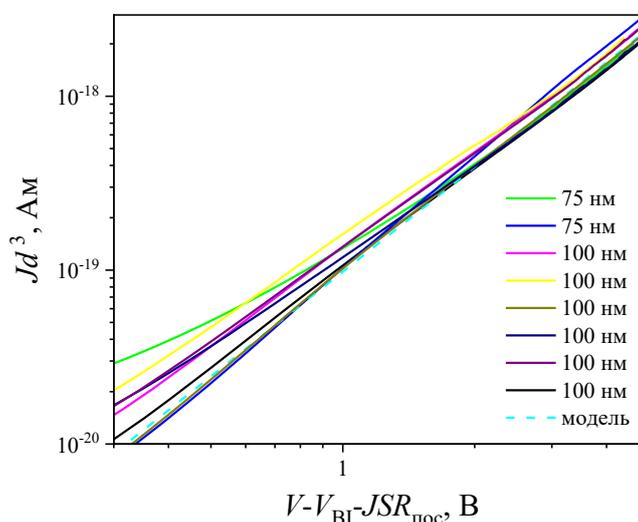


Рисунок П6.14. ВАХ униполярных электронных устройств двух разных толщин активного слоя (75 ± 3 и 100 ± 3 нм) на основе 7T-DCV:IDIC (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения электронных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

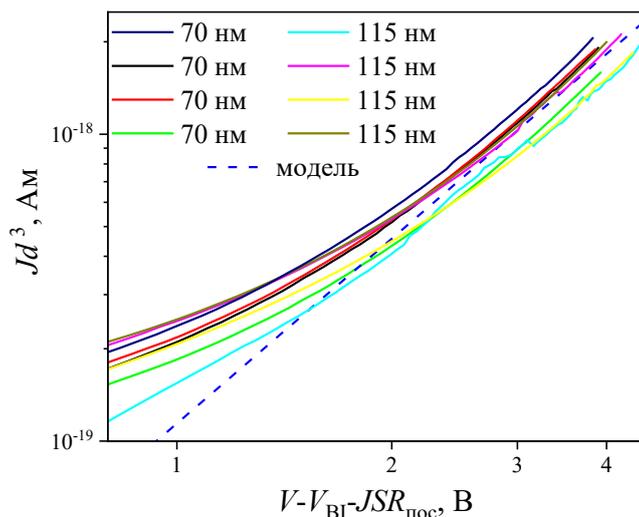


Рисунок П6.15. ВАХ униполярных электронных устройств двух разных толщин активного слоя (70 ± 3 и 115 ± 3 нм) на основе 5Т-СНА:IDIC (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения электронных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

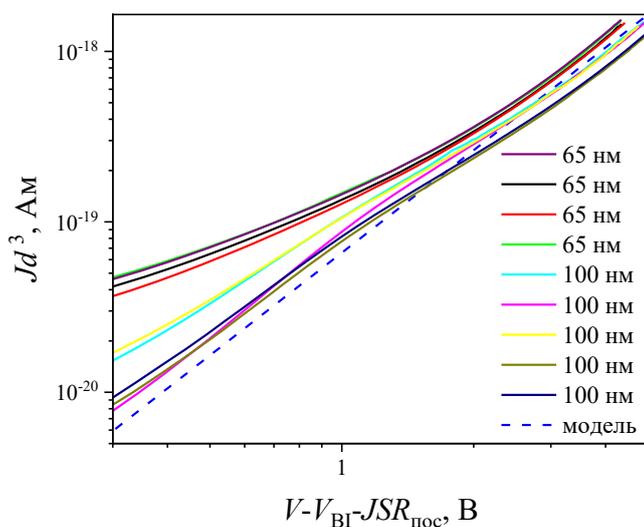


Рисунок П6.16. ВАХ униполярных электронных устройств двух разных толщин активного слоя (65 ± 3 и 100 ± 3 нм) на основе 7Т-СНА:IDIC (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения электронных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

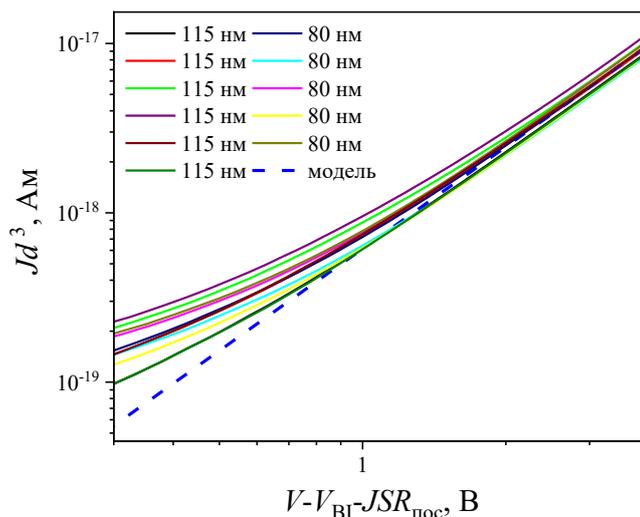


Рисунок П6.17. ВАХ униполярных электронных устройств двух разных толщин активного слоя (80 ± 3 и 115 ± 3 нм) на основе 5Т-СНА:У6 (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения электронных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

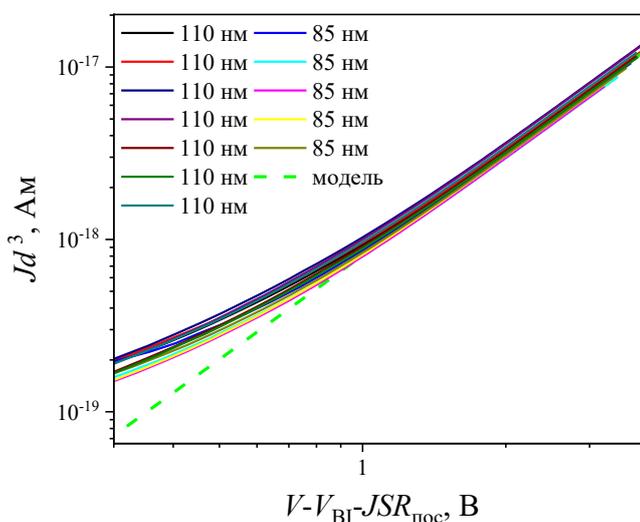
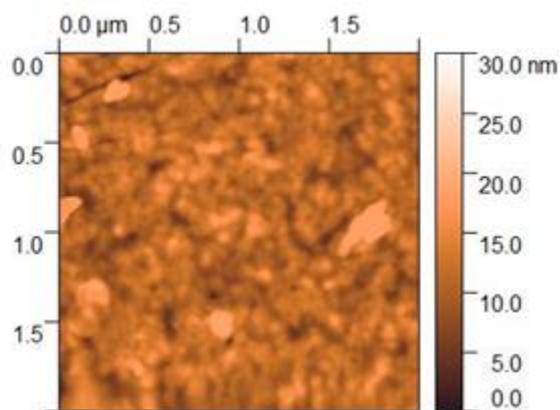


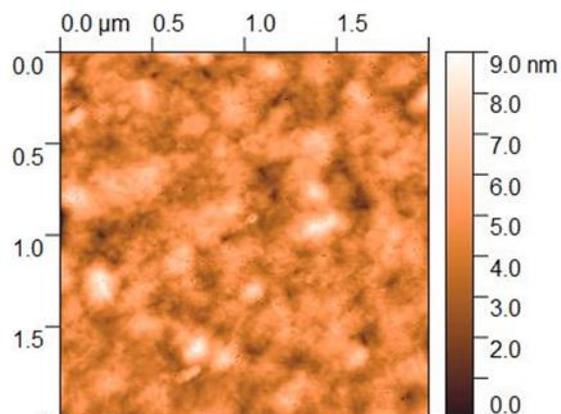
Рисунок П6.18. ВАХ униполярных электронных устройств двух разных толщин активного слоя (85 ± 3 и 110 ± 3 нм) на основе 7Т-СНА:У6 (сплошные линии). Пунктирная линия – модель ТОПЗ для среднего значения электронных подвижностей, рассчитанных из всех ВАХ.

Г.4. Данные АСМ

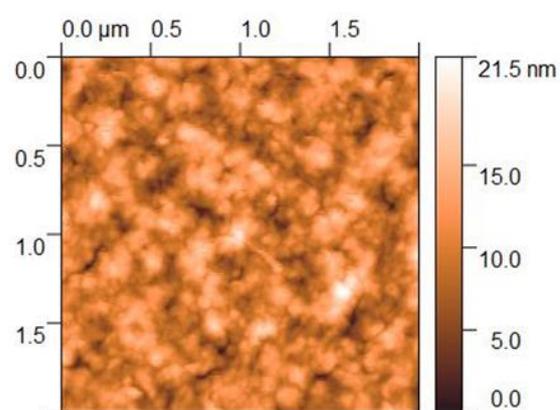
а)



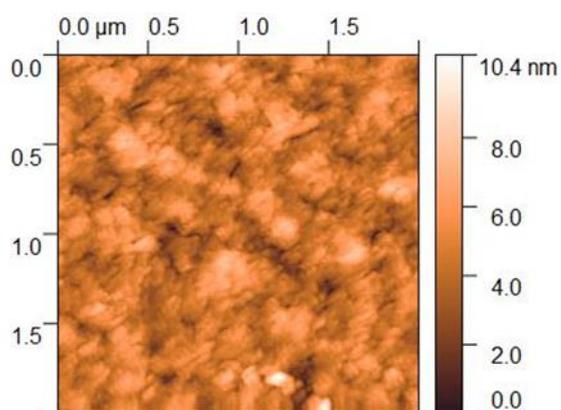
б)



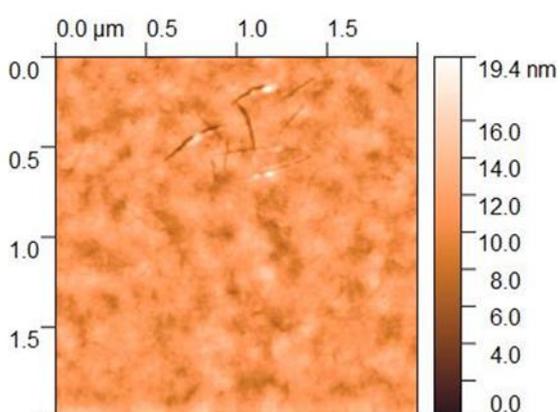
в)



г)



д)



е)

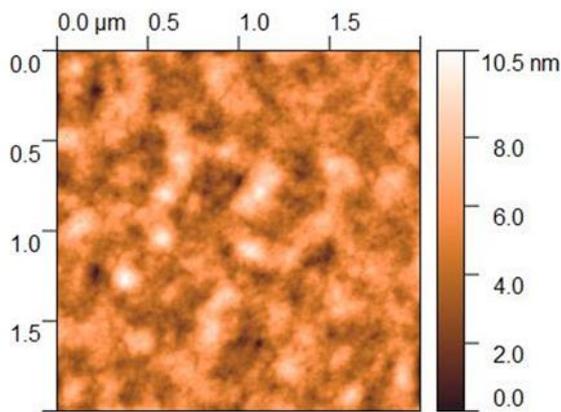


Рисунок Пб.19. Морфология поверхности (скан АСМ) пленок без пост-обработки: (а) 5T-DCV:IDIC, RMS = 2.44 нм; (б) 7T-DCV:IDIC, RMS = 0.98 нм; (в) 5T-CNA:IDIC, RMS = 2.61 нм; (г) 7T-CNA:IDIC, RMS = 1.07 нм; (д) 5T-CNA:Y6, RMS = 1.17 нм; (е) 7T-CNA:Y6, RMS = 1.30 нм.