

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Cheminės fizikos institutas

Lukas Kukulas

Medžiagų skirtų Saulės elementams su tūrine heterosandūra foto-elektrinis charakterizavimas

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Optoelektronikos medžiagų ir technologijų
studijų programa

Studentas

Lukas Kukulas

Recenzentas

Dr. Vygintas Jankauskas

Leista ginti

2021-05-20

Darbo vadovas

Dr. Kristijonas Genevičius

Instituto direktorius

prof. Dr. (HP) Valdas Šablinskas

Vilnius 2021

Turinys

Įvadas	3
Organiniai tūrinės heterosandūros Saulės elementai	4
Ilgamžio tūrinės heterosandūros Saulės elemento gamyba	6
Krūvio pernaša ir rekombinacija organinėse medžiagose	8
Tyrimo metodika	10
CELIV metodika	10
Injektuoto krūvio ištraukimas ir rekombinacijos nustatymas	11
Lėkio trukmės metodika	13
Bandinių gamyba	16
Apatinio blokuojančio sluoksnio gamyba	16
Tūrinės heterosandūros sluoksnio formavimas	17
Viršutinio blokuojančio sluoksnio gamyba	18
Viršutinis kontaktas	18
Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	19
Rezultatų aptarimas	24
Santrauka	25
Summary	26
Literatūros sąrašas	27

Ivadas

Nuolat didėjantis pasaulinis energijos suvartojimas ir gamtos išteklių sekimas, verčia ieškoti naujų atsinaujinančių energijos šaltinių, kurie turėtų žemą savikainą, didelį efektyvumą bei ilgaamžiškumą. Paskutinių dviejų dešimtmečių fizikiniai ir cheminiai tyrimai suteikė gilesnį supratimą apie π -konjuguotus organinius junginius bei krūvio pernašą organinėse molekulėse. Šiuo metu rinkoje dominuojantys Saulės elementai pagaminti iš silicio – yra brangūs, lyginant su organinėmis celėmis gaminamomis iš tirpalų. Tokios pigios organinių medžiagų gamybos technologijos atsiradimas lėmė gausų tyrimų proveržį kuriant efektyvius organinius Saulės elementus. Viena iš tokių tobulinimo kryptių yra organiniai Saulės elementai su tūrine heterosandūra [1-3].

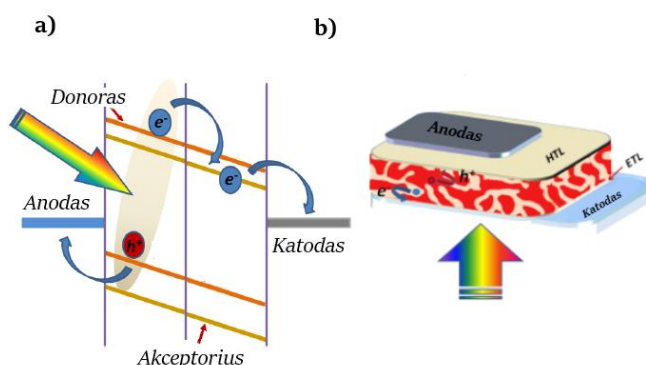
2001m. žurnale „*Applied Physics Letters*“ buvo paskelbtas straipsnis apie pirmąjį organinį, lankstų Saulės elementą su tūrine heterosandūra, kurio efektyvumas siekė 2,5% [4]. Tokį, nesudėtingos struktūros elementą sudarė 3 sluoksniai: ant anodo, kuris buvo pagamintas iš indžio-alavo oksido, buvo suformuotas plonas, elektronus blokuojantis sluoksnis, naudojant polimerinę medžiagą PEDOT, aktyviam heterosandūros sluoksniui buvo naudojamas polimeras MDMO-PPV ir PCBM fullereno darinys, bei suformuotas geras ominis kontaktas su organine struktūra naudojant LiF ir Al [5]. Nors ši celė tuo metu nebuvo itin efektyvi, tačiau per du dešimtmečius, technologiniai proveržiai lėmė Saulės elementų su tūrine heterosandūra efektyvumo didėjimą iki 18,22% [6]. Toks efektyvumas buvo pasiektas šiek tiek pakeistoje struktūroje: ant indžio-alavo oksido anodo, buvo suformuotas elektronus blokuojantis sluoksnis iš modifikuotos polimerinės medžiagos PEDOT:PSS, heterosandūros sluoksniui buvo naudojami naujai susintetinti skersaryšiniai polimerai – donorinis ko-polimeras DTBT bei akceptorinis polimeras CO₈DFIC, viršutiniam skyles blokuojančiam sluoksniui buvo naudojama medžiaga PDIN, bei suformuotas geras ominis kontaktas naudojant sidabrą [6].

Bendruoju atveju, siekiant suformuoti efektyvų organinį tūrinės heterosandūros Saulės elementą yra svarbu, jog medžiagos būtų ilgaamžės, turėtų tinkamą krūvininkų judrį bei didelę gyvavimo trukmę. Krūvininkų pernaša ir rekombinacijos procesai tūrinėse heterosandūrose yra plačiai tyrinėti atskiruose sluokniuose, tačiau rekombinacijos procesų tyrimai realiuose Saulės elementuose yra problematiniai, dėl mažo celės storio bei daugiasluoksnės struktūros

Šio darbo tikslas: nustatyti bimolekulinės rekombinacijos koeficientą, bei jo redukcijos faktorių PCBM:P3HT tūrinėje heterosandūroje ir palyginti jį su kitose tūrinėse heterosandūrose gautomis vertėmis; suformuoti krūvininkus blokuojančius sluoksnius, tinkančius turimų heterosandūrų gamybai ir juos charakterizuoti.

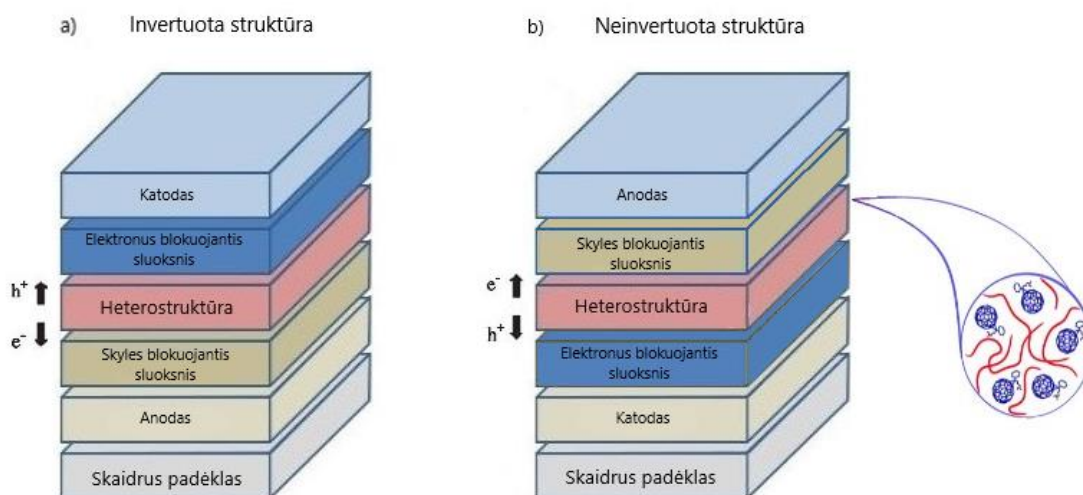
Organiniai tūrinės heterosandūros Saulės elementai

Saulės elemento veikimo principas grindžiamas laisvųjų krūvininkų fotogeneracija ir efektyviu tų sugeneruotų krūvininkų surinkimu elektroduose. Skirtingai nei įprastiniuose Saulės elementuose, kuriuose krūvio pernaša vyksta valentine ir laidumo juostomis, organinėse celėse krūvio pernaša vyksta krūvininkams šuoliuojant per lokalius lygmenis. Sužadinus elektroną organinėje medžiagoje, skirtingai nei įprastinėse medžiagose, laisvas elektronas iškart neatsiranda, o susiformuoja eksitonas. Efektyvus tokio eksitono skilimas ir krūvininkų atskyrimas galimas tik dviejų medžiagų sandūroje ir esant elektriniam laukui. Jei eksitonas susidarys medžiagos tūryje, dėl mažo eksitono difuzijos nuotolio, eksitonas nepasieks sandūros ir rekombinacijos tikimybė bus didelė. Siekiant pagerinti krūvio pernašą, imta formuoti tūrinės heterosandūros iš elektroninės ir skylinės pernašos medžiagų mišinio. Jose šių medžiagų riba yra išsidėsčiusi visame Saulės elemento tūryje, todėl tokiam elementui sugėrus fotoną - tūrinėje heterosandūroje sužadintas elektronas, donorinėje molekulėje (arba skylėje, akceptorinėje molekulėje), persoka iš molekulės HOMO lygmens į aukštesnį energetinį LUMO* lygmenį ir sudaro elektrono ir skylės porą – eksitoną (žiūr. 1a pav.). Eksitonas medžiagoje juda chaotiškai kol rekombinuoja arba suformuoja krūvio pernašos eksitoną ir skyla į laisvuosius krūvininkus (žiūr. 1b pav.) [5-6]. Ši skilimo tikimybė stipriai priklauso nuo elektrinio lauko bei šiluminės energijos. Norint gauti efektyvią krūvio pernašą – tūrinės heterosandūros aktyvios sritys turi neviršyti vidutinio eksitono difuzijos nuotolio l_{ex} (~20 – 30 nm) [7], tuomet eksitonas, judėdamas chaotiškai ir pasiekęs donorinės ir akceptorinės medžiagų sandūra – skyla į laisvus krūvininkus. Tie laisvi krūvininkai, judėdami skirtingomis donorinėmis ir akceptorinėmis medžiagomis, skirtingų blokuojančių sluoksnių pagalba gali būti ištraukiami iš bandinio. Toks celės veikimo principas pateiktas 1 pav.



1 pav. Organinio tūrinės heterosandūros Saulės elemento veikimo schema [8]

Organinės tūrinės heterosandūros Saulės elementai, priklausomai nuo sluoksnių išdėstymo struktūroje (kuris yra nulemtas medžiagų pasirinkimo), yra skirstomi į invertuotus ir neinvertuotus elementus (vaizduojama 2 pav).



2 pav. Invertuoto ir neinvertuoto organinio heterosandūros Saulės elemento struktūra

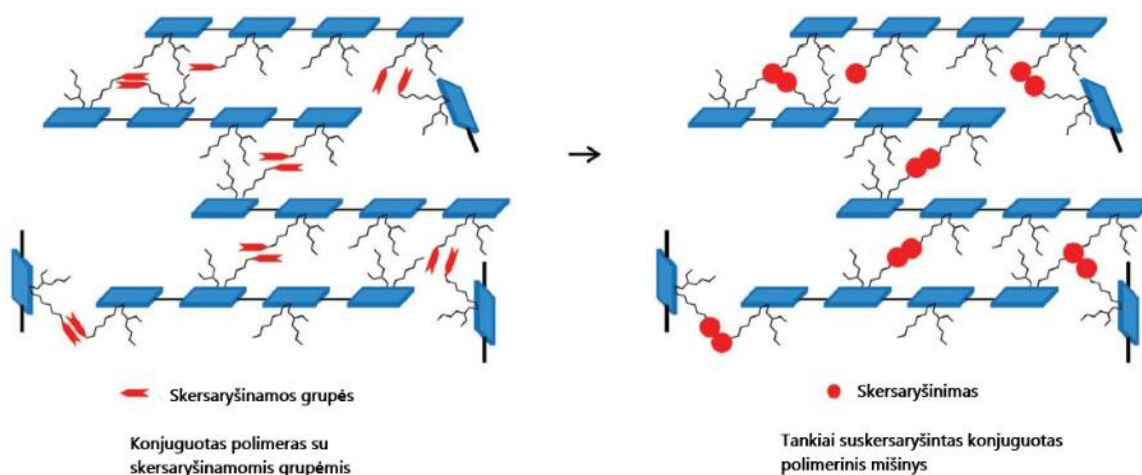
Ant skaidraus stiklinio arba polimerinio padėklo su skaidriu fluoro-alavo oksido (FTO) kontaktiniu sluoksniu, yra formuojamas pirmasis selektyvaus laidumo sluoksnis. Pagrindinis heterosandūros sluoksnis formuojamas iš donorinio ir akceptorinio molekulių mišinio, siekiant sudaryti tokį mišinį, kurio salelės neviršytų eksitono difuzijos nuotolio (~20-30 nm) ir parenkant tokią sudėtį, kad krūvininkų judriai būtų panašūs [7,9]. Virš organinio heterosandūros sluoksnio yra formuojamas viršutinis selektyvaus laidumo sluoksnis (viršutiniame ir apatiniame sluoksniuose yra blokuojami priešingo ženklo krūvininkai), bei viršutinis kontaktas. Paprastai, tūrinės heterosandūros elementuose blokuojantys sluoksniai pagerina kryptingą krūvio pernašą per bandinį ir užpildos faktorių, tačiau dėl šių sluoksnių gali didėti paviršinės krūvininkų rekombinacijos tikimybės, kurios gali netgi keisti elemento efektyvumą.

Siekiant gauti kryptingą krūvio pernašą, svarbu tinkamai pagaminti n ir p krūvininkų judėjimą blokuojančius sluoksnius. Apatiniojo blokuojančio sluoksnio gamyba iš cinko oksido (ZnO) arba titano oksido (TiO_2) invertuotoje struktūroje arba iš polimerinių darinių neinvertuotoje – yra paprasta, atsižvelgiant į tai, kad jis bus formuojamas ant jau suformuoto fluoro-alavo oksido padėklo. Viršutinio blokuojančio sluoksnio gamyba iš polimerinių junginių – yra sudėtinga, nes sluoksnis yra formuojamas ant paruošto organinio heterosandūros sluoksnio, kuris yra jautrus organiniams tirpikliams, deguoniui, bei temperatūrai. Todėl celės struktūrą yra pasirenkama atsižvelgiant į turimas medžiagas, tų medžiagų tirpumą, bei formuojamų sluoksnių paviršiaus drėkinimą.

Ilgaamžio tūrinės heterosandūros Saulės elemento gamyba

Siekiant gauti kuo didesnį organinio tūrinės heterosandūros Saulės elemento efektyvumą – yra svarbu pasirinkti tinkamus blokuojančius sluoksnius su kuo mažesne krūvininkų rekombinacijos tikimybe, bei išlaikyti nepažeistą aktyvaus sluoksnio morfologiją. Aktyviam sluoksniui dažniausiai naudojami polimeriniai bei fulereniniai dariniai yra jautrūs temperatūrai, drėgmei, deguoniui bei mechaniniams pažeidimams, o taip pat gali oksiduotis ir suirti. Įvairios ištobulintos inkapsuliuavimo metodikos gali sustabdyti prietaiso tolimesnę degradaciją dėl sąveikos su vandeniu ir deguonių, tačiau morfologinis stabilumas išlieka problematinis. Gaminant invertuotą tūrinės heterosandūros Saulės elementą, skylės blokuojančiam sluoksniui galime naudoti tokius metalų oksidus kaip cinko oksidas ZnO arba titano oksidas TiO₂, kurių formavimui reikalinga aukšta temperatūra. Šie oksidai nėra tirpūs organiniuose tirpikliuose, todėl ant jų formuojant tūrinę heterosandūrą – sluoksniai nebus pažeidžiami, tačiau toks skylės blokuojančių sluoksnių formavimas neinvertuotoje struktūroje nėra tinkamas. Neinvertuotoje struktūroje skylės blokuojantis sluoksnis yra formuojamas ant suformuoto organinio tūrinės heterosandūros sluoksnio, todėl kaitinimas virš 100°C nėra įmanomas. Dėl šios priežasties, skylės blokuojančių medžiagų pasirinkimas neinvertuotoms struktūroms formuoti yra ribotas, tačiau yra įmanoma naudoti jau pagamintas ZnO nanodaleles, kurioms nėra reikalingas atkaitinimas aukštoje temperatūroje arba mėginti pritaikyti naujai sintetintus polimerus, kurie būtų tirpūs ortogonaliniuose tirpikliuose bei veiktų kaip skylės blokuojantis sluoksnis [10-12]. Analogiškos problemos bei ribotas medžiagų pasirinkimas yra ir invertuotoje struktūroje, kai yra formuojamas elektronus blokuojantis sluoksnis ant organinės tūrinės heterosandūros.

Pastarųjų kelerių metų tyrimai rodo pažangą link chemiškai stabilių organinių sluoksnių naudojant naujas skersaryšinamas organines medžiagas, kurios gali būti įmaišomos tiek į tūrinę heterosandūrą tarp donoro ir akceptorius, tiek panaudojamos gaminant krūvininkų judėjimą blokuojančius sluoksnius. Tokios medžiagos, prisijungdamos prie stipriai konjuguotų organinių molekulių – sudaro kovalentinius ryšius ir taip „užšaldo“ gaminamo sluoksnio morfologiją apribojant medžiagų difuziją [13-14]. Toks skersaryšinimo procesas pavaizduotas 3 pav.



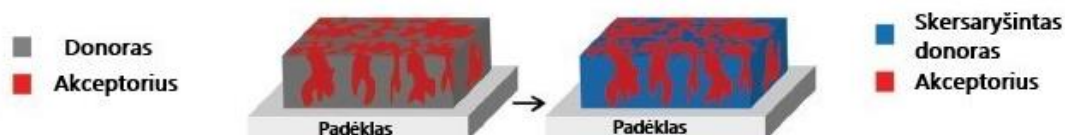
3 pav. Konjuguotų organinių junginių skersaryšinimas

Nesuskersaryšinti konjuguoti polimerai (3 pav.) yra tirpūs įvairiuose tirpikliuose, tačiau įmaišius skersaryšinamų medžiagų – tarp medžiagų ima formuotis kovalentiniai ryšiai. Tinkamai atkaitinus šį sluoksnį ar apšvietus UV spinduliuote – morfologija yra stabilizuojama ir sluoksnis tampa netirpus.

Po skersaryšinimo, polimeras tampa chemiškai stabilus bei netirpus prieš tai naudotuose tirpikliuose ir nesigrupuoja tūrinėje heterosandūroje sudarant atskiras medžiagų saleles. Deguonies ir vandens prasiskverbimas taip pat sumažėja, nes susiformuoja tankesnis molekulinis tinklas, kuris sumažina organinių medžiagų oksidacijos tikimybę.

Analogiškai kaip ir tūrinei heterosandūrai – organinius krūvininkus blokuojančius sluoksnius, kurie yra gaminami iš polimerinių medžiagų, taip pat galima skersaryšinti. Tokie skersaryšinami polimerai gali būti centrifuguojami ant padėklų arba jau ant suskersaryšinto aktyvaus sluoksnio, ir po atitinkamo kaitinimo, susidarę kovalentiniai ryšiai stabilizuoja struktūrą bei suformuoja netirpų sluoksnį [13-16]. Galimi sluoksnio formavimai vaizduojami 4 pav.

a) Tūrinės heterosandūros (BHJ) stabilizavimas



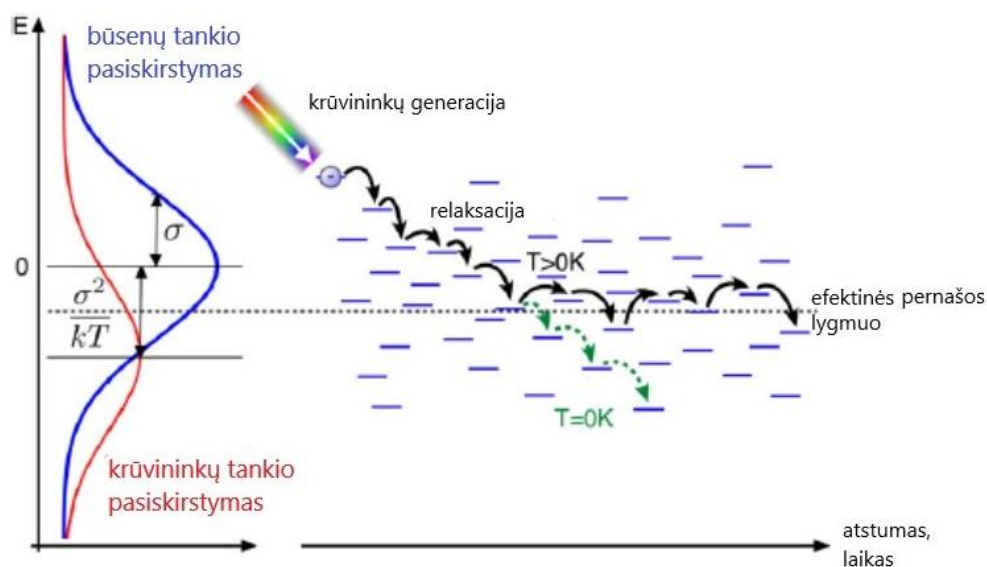
b) Daugiasluoksnis formavimas



4 pav. a) turinės heterosandūros ir b) organinių krūvininkus blokuojančių sluoksnių skersaryšinimas (ETL – elektronus pernešantis sluoksnis)

Krūvio pernaša ir rekombinacija organinėse medžiagose

Kalbėdami apie krūvio pernašą organinėse medžiagose, žinome, kad mūsų organiniai sluoksniai yra netvarkūs dariniai. Netvarkiose sistemose krūvininkų pernaša vyksta krūvininkams šuoliuojant per lokalius lygmenis. Lokalių būsenų lygmenų pasiskirstymui aprašyti paprastai naudojamas Gausinis pasiskirstymas (5 pav.) [17].



5 pav. Krūvininkų pernašos iliustracija esant Gausiniam būsenų pasiskirstymui [18]

Šuolio tikimybė priklauso nuo krūvininkų energijos ir netvarkos parametro σ , kuris parodo lokalių būsenų tankio pasiskirstymo pusplotį, kuriame būsenų tankis yra didžiausias. Sužadinti krūvininkai, peršokę į aukštesnį energijos lygmenį, relaksuoja per būsenas iki efektinės pernašos lygmens, kurį apibūdina krūvininkų tankio pasiskirstymas, netvarkos parametras σ ir šiluminė energija kT . Šioje riboje lokalių būsenų išsidėstymas taip, kad krūvio pernaša organinėje medžiagoje gali vykti efektyviausiai. Mažinant temperatūrą, krūvininkų pernaša ima lėtėti, kol pasiekus temperatūrą artimą $T \approx 0 K$ ribai - pernaša sustoja, nes lokalių būsenų, esančių žemiau efektinės pernašos ribos, yra išsidėstymas dideliu atstumu ir krūvininkų šuoliai per būsenas tampa neįmanomi [18].

Netvarkiose organinėse struktūrose, rekombinacinė sparta priklauso nuo sugeneruotų n ir p krūvininkų koncentracijų, tų krūvininkų greičio bei efektinio rekombinacijos paviršiaus ploto. Tuomet krūvininkų koncentracijos kitimą nuo laiko atsižvelgiant į krūvininkų generaciją, ir rekombinaciją galime išreikšti taip:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial p}{\partial t} = G - \beta n^2 - \frac{n}{\tau} \quad (1)$$

čia G – krūvininkų generacijos sparta, β – bimolekulinės krūvininkų rekombinacijos koeficientas, n – fotogeneruotų krūvininkų koncentracija o τ – jų gyvavimo trukmė. Kai fotogeneruotų krūvininkų koncentracija yra didelė, dominuoja bimolekulinė rekombinacija βn^2 , kai fotogeneruotų krūvininkų koncentracija yra maža, dominuoja n/τ monomolekulinė rekombinacija per rekombinacinius lygmenis. (Organiniuose Saulės elementuose, apšvietus dominuoja bimolekulinė rekombinacija βn^2).

Organinėse medžiagose vyksta šuolinė pernaša per lokalius lygmenis, todėl krūvininkų judriai yra nedideli. Kuloninis laukas, dėl mažos dielektrinės skvarbos, yra jaučiamas dideliu atstumu, todėl tokiose sistemose bimolekulinės rekombinacijos tikimybė priklauso nuo krūvininkų susitikimo erdvėje tikimybės, kuri yra nulemta krūvininkų judrių ir yra aprašoma Lanževeno rekombinacijos koeficientu [17-18]:

$$\beta_L = \frac{q}{\varepsilon\varepsilon_0}(\mu_n + \mu_p) \quad (2)$$

čia elektrono krūvis – q , $\varepsilon\varepsilon_0$ – efektinė dielektrinė skvarba, μ_n ir μ_p - elektronų ir skylių judriai.

Krūvininkų šuolių tikimybės, bendruoju atveju, priklauso nuo elektrinio lauko bei temperatūros, todėl turime įtraukti ir fotogeneruotų krūvininkų judrių priklausomybes nuo elektrinio lauko bei temperatūros. Kadangi šie dydžiai yra priklausomi vienas nuo kito, tai išraiška galime aprašyti taip [17-18]:

$$\beta_L(E, T) \sim \mu(E, T) \quad (3)$$

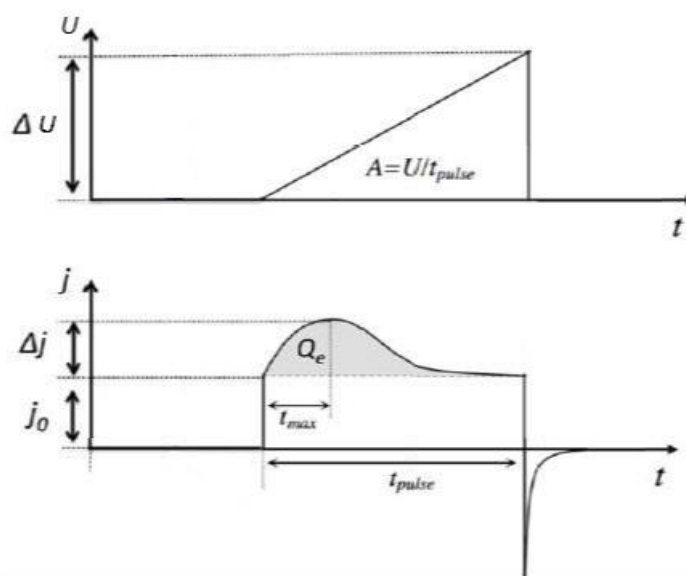
Atlikti eksperimentai parodė, kad organinėse tūrinėse heterosandūrose bimolekulinė rekombinacija yra silpnesnė nei aprašyta Lanževeno teorijoje [16-18]. Šis sumažėjimas gali būti aiškinamas krūvininkų erdviniu atsiskirimu tūrinėje heterosandūroje. Elektronai ir skylės juda n ir p tipo laidumo donorinėje ir akceptorinėje medžiagoje ir rekombinacija vyksta tik šių dviejų medžiagų sandūroje [17-21]. Siekiant įvertinti šį sumažėjimą, yra įvedamas bimolekulinės rekombinacijos redukcijos faktorius r :

$$\beta = \frac{\beta_L}{r} \quad (4)$$

Tyrimo metodika

CELIV metodika

CELIV (*angl.* Charge Carrier Extraction by Linearly Increasing Voltage) metodas grindžiamas pusiausvyrinių krūvininkų ištraukimu. Jei pusiausvyrinių krūvininkų kiekis yra mažas, juos galime sukurti injektuojant atitinkamo poliarumo įtampa (i - CELIV) arba apšviečiant bandinį sugeriamu šviesos impulsu (foto - CELIV). Bandiniai, kurių tyrimui yra naudojama ši metodika, turi turėti bent vieną blokuojantį kontaktą arba ploną blokuojantį sluoksnį, siekiant išvengti krūvininkų injekcijos į bandinį [17-22].



6 pav. CELIV (*angl.* Charge Carrier Extraction by Linearly Increasing Voltage) schematinis atvaizdavimas [14]

CELIV metodikoje (žiūr. 6 pav), prie bandinio prijungiama tiesiškai kylanti įtampa ir oscilografo pagalba stebima krūvininkų ištraukimo srovė. Tuomet gautus duomenis analizuojant, galime surasti: krūvininkų koncentraciją, bandinio storį ir krūvininkų judrį [23].

Tiriamus bandinius galime įsivaizduoti kaip kondensatorių su laidžia medžiaga tarp dviejų elektrodų. Tuomet, dėl bandinio geometrinės talpos, srovės kinetikos pradžioje bus stebimas srovės šuoliukas, kuris proporcingas bandinio talpai (storiui):

$$J_0 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{d} A \quad (5)$$

čia d – bandinio storis, S – bandinio kontaktų plotas, A – įtampos kitimo greitis (V/s).

Tolimesnis srovės didėjimas (matomas 6 pav.) priklauso nuo medžiagos laidumo. Jei krūvininkų injekcija iš kontaktų nevyksta, suintegravus signalą virš J_0 ribos, gausime ištraukto krūvio Q_e vertę.

Ištraukimo srovės maksimumo trukmė t_{max} (6 pav.), yra naudojama krūvininkų dreifo trukmei nustatyti. Jeigu tenkinama sąlyga $\Delta j \leq j_0$ (mažo laidumo bandinys), ir krūvininkai pasiskirstę bandinyje tolygiai – tuomet bandinio krūvininkų judris gali būti randamas pagal formulę [17, 23]:

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{d^2}{At_{max}^2} \quad (6)$$

Jei krūvininkai yra susikoncentravę prie kontakto ir ištraukimo metu juda per visą bandinį, tuomet išraiškoje (6) nebus trejeto.

Didelio bandinio laidumo atveju $\Delta j \gg j_0$ judris bus išreiškiamas taip:

$$\mu = \frac{d^2 \tau_\sigma}{At_{max}^3} \quad (7)$$

čia τ_σ – laidumo relaksacijos trukmė.

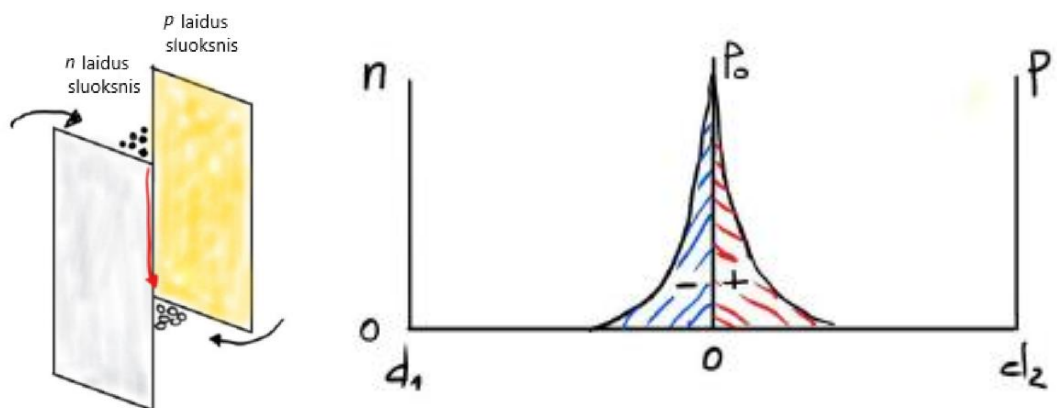
Kaip matome, visur figūruoja bandinio storio d vertė, kurią galima nustatyti iš talpuminės srovės vertės [23]:

$$d = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S A}{j_0} \quad (8)$$

Taigi, prijungus tiesiškai kylančią įtampą ir oscilografo pagalba įsirašius ekstrakcinės srovės, galime rasti krūvininkų judrį, bandinio storį, bei krūvininkų koncentraciją.

Injektuoto krūvio ištraukimas ir rekombinacijos nustatymas

I-CELIV gali būti panaudotas ir rekombinacijos procesams tirti dviejų medžiagų sandūroje. Jei bandinys sudarytas iš n ir p laidžių sluoksnių ir injekcijos metu į tuos sluoksnius atitinkamai injektuosime elektronus ir skyles – krūvininkai kaupsis ties sandūra, nes energetiniai barjerai neleis jiems toliau judėti. Tuomet, injekcinė srovė bus ribojama rekombinacijos spartos. Krūvininkų pasiskirstymas ties sandūra, kai elektronų ir skylių rekombinacija yra silpna, vaizduojamas 7 pav.



7 pav. Pusiausvyrinių krūvininkų pasiskirstymas n ir p laidumo medžiagų sandūroje

Prijungus ekstrakcinę įtampą, bus stebimas krūvininkų ištraukimas. Reikėtų pabrėžti, kad tiesiškai kylančios įtampos atveju, jei įtampos kilimo greitis yra mažas, dalis krūvininkų gali rekombinuoti ištraukimo metu, be to, didelė injekcinė srovė gali iškraipyti CELIV signalą, todėl krūvininkų ištraukimui geriau tinka staigus įtampos pakeitimas į priešingą poliarumą. Ji sumažina krūvininkų rekombinacijos įtaką, tačiau oscilografe stebimose kinetikose atsiranda RC šuoliukas, kurį galima matematiškai eliminuoti [5]. Suskaičiavus plotus po kreivėmis, atmetus RC šuokiuką ir radus skirtumą su plotu kai $U_{off} = 0\text{mV}$, galime gauti ištraukto krūvio kiekį Q_e . Jeigu mūsų injekcinė srovė yra apspręsta tik rekombinacijos, tai srovę galime išsireikšti taip:

$$j_{inj} = ep_0v \quad (9)$$

Atsižvelgiant į tai, kad srovė yra apspręsta tik rekombinacinės spartos, o krūvininkų pasiskirstymas bandinyje yra apspręstas elektrinio lauko ir difuzijos, ištrauktą krūvį galime išreikšti taip:

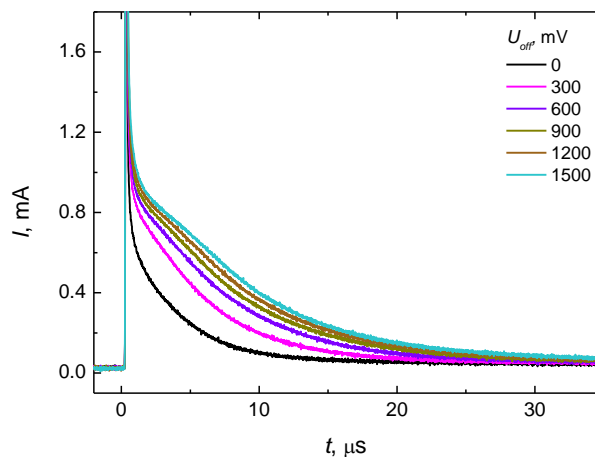
$$Q_e = \sqrt{\frac{2kT\varepsilon\varepsilon_0 j_{inj}}{ev}} \propto \sqrt{j_{inj}} \quad (10)$$

Tada, remiantis formulę (10), galima rasti rekombinacinės spartos vertes, kurias aprašo ši išraiška [22]:

$$v = \frac{2kT\varepsilon\varepsilon_0 j_{inj}}{eQ_e^2} \quad (11)$$

čia v – rekombinacinė sparta, $\varepsilon\varepsilon_0$ – efektinė dielektrinė skvarba, j_{inj} – injekcinė srovė, e – elektrono krūvis, Q_e – ištraukto krūvio vertė.

Rekombinacinių spartų nustatymams, I-CELIV metodika gali būti panaudota ir tūrinėse heterosandūrose. Šiuo atveju rekombinacija vyks jau ne ties sandūros riba, o visame heterosandūros tūryje. Injekcinės srovės bus gerokai didesnės ir rekombinacinė sparta bus nusakyta nebe paviršinės rekombinacijos (kaip n ir p laidumo medžiagų sandūros atveju), o visų rekombinacinių nuostolių tūriniame heterosandūros sluoksnyje. Tūrinės heterosandūros atveju, rekombinacinės spartos priklausomybė nuo injektuoto krūvio dydžio gali būti panaudota rekombinacijos tipui nustatyti. Injektuotų krūvininkų ištraukimas įtampos impulsu tūrinėje heterosandūroje, esant skirtingoms injekcinėms įtampoms parodytas 8 pav.



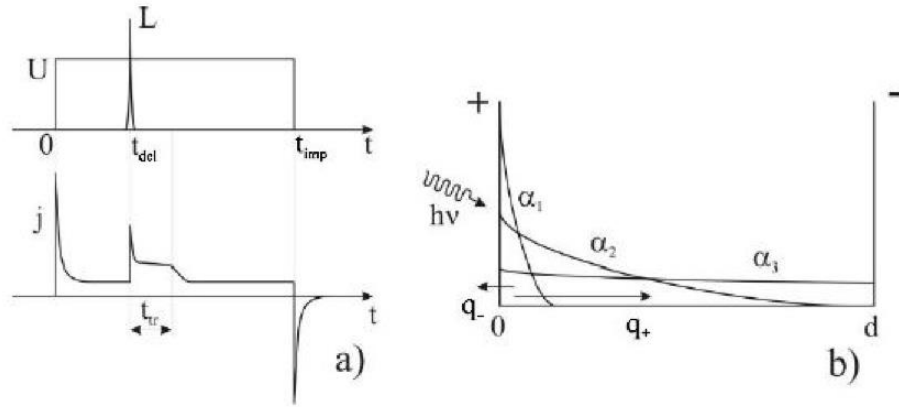
8 pav. Bandinio (FTO/ZnO/PCBM:P3HT/Ag) ekstrakcinės srovės kinetikos ištraukiant trumpais 2V įtampos impulsais, esant skirtingoms injekcinėms įtampoms U_{off}

Monomolekulinės rekombinacijos atveju, rekombinacijos sparta tūrinėje heterosandūroje nuo ištraukto krūvio tūrėtų nepriklausyti, o bimolekulinės rekombinacijos atveju - tūrėtų būti stebima tiesinė priklausomybė.

Lėkio trukmės metodika

TOF (*angl.* time of flight) arba lėkio trukmės metodas, kurį pirmasis aprašė R. G. Kepler, yra vienas iš pagrindinių ir dažniausiai naudojamų metodų krūvininkų dreifinio judrio nustatymui fotojautriose medžiagose. Šiuo metodu dažnai charakterizuojamos medžiagos, kurios skirtos Saulės elementų gamybai. Metodas grindžiamas fotogeneruotų krūvininkų dreifo trukmės matavimu pastoviam elektriniame lauke [24].

Prie tiriamojo bandinio yra prijungiamas pastovus elektrinis laukas ir po tam tikros laiko trukmės t_{del} , per pusiau skaidrų kontaktą, bandinys yra apšviečiamas trumpu stipriai sugeriamu šviesos impulsu L . Įvykus fotogeneracijai - stebimas krūvininkų paketo judėjimas per bandinį. Krūvininkai pradeda judėti pagal prijungtos įtampos poliarumą, kaip pavaizduota 9 b pav. Paveiksle 9 b taip pat matomas krūvininkų pradinis pasiskirstymas esant skirtingiems sugerties gyliams.



9 pav. Lėkio trukmės metodo iliustracija. Elektrinio lauko ir žadinančio šviesos impulso laikinė diagrama (a), srovės kinetikos ir pagrindinės jos dalys bei krūvininkų pradinis pasiskirstymas esant skirtingiems sugerties gyliams (b)

Fotosužadinti elektronai juda dreifuodami per visą bandinį link anodo, o skylės link artimesnio apšviesto katodo. Pastarųjų indėlis į bendrąjį laidumą yra labai mažas, nes jos keliauja tik labai mažą atstumą. Fotosrovė teka tik tol, kol bandinyje juda sugeneruoti krūvininkai. Jiems perėjus per visą bandinį ir pasiekus priešingą kontaktą – srovė staigiai sumažėja. Jei krūvininkų dreifo nuotolis yra didesnis nei sluoksnio storis, tai yra, krūvininkų paketas pereina per bandinį nerekombinavęs, tuomet žinant trukmę nuo fotogeneracijos pradžios iki krūvininkų dreifo pabaigos (vadinama lėkio trukme t_{tr}) ir iš jos, žinant prijungtą įtampą U ir bandinio storį d , galima rasti krūvininkų dreifinį judrį [14, 20]:

$$\mu = \frac{d^2}{Ut_{tr}}. \quad (12)$$

Jei krūvininkai generuojami ne paviršiuje, o tūryje (9 pav. b), aiškiau lūžio foto srovės kinetikoje nebus, nes krūvininkai iš bandinio išėidinės palaipsniui.

Atliekant matavimus yra svarbu, kad fotogeneruoti krūvininkai neiškraipytų elektrinio lauko – sukauptas fotogeneruotų krūvininkų kiekis Q turi būti žymiai mažesnis už krūvininkų kiekį sukauptą kontaktuose CU . Jei ši sąlyga neišpildoma – atsiranda erdvinio krūvio ribotas srovės režimas (EKRS).

Jei sąlyga $Q \gg CU$ yra išpildoma, ir šviesos intensyvumas L yra didelis, tuomet visą ištrauktą fotogeneruotų krūvininkų kiekį lems rekombinacijos sparta, bei tekančios srovės dydis:

$$Q = \int_0^{t_e} j(t)dt \quad (13)$$

čia Q – ištrauktas krūvis, j – krūvininkų kuriamas srovės tankis, t_e – ekstrakcijos trukmė. Šis ištraukto krūvio kiekis Q priklausys nuo rekombinacijos spartos.

Kai šviesos intensyvumas L yra didelis – krūvininkų rekombinacija vyksta tūriniam sluoksnyje, kuriame elektrinio lauko stipris $E = 0$, tada ištrauktą krūvį galima išreikšti taip:

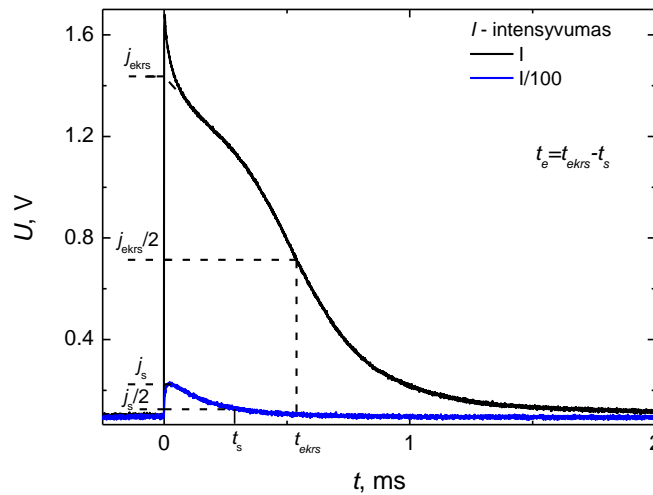
$$\frac{d}{\beta t_e} = \frac{1}{e} \int_0^{t_e} j(t) dt \quad (14)$$

Tuomet, pagal (14) formulę galime išreikšti krūvininkų bimolekulinės rekombinacijos koeficientą:

$$\beta = \frac{edS}{t_e \int_0^{t_e} Idt} \quad (15)$$

čia β – bimolekulinės rekombinacijos koeficientas, e – elektrono krūvis, d – bandinio storis, S – kontakto plotas, t_e – ekstrakcijos trukmė, $\int_0^{t_e} Idt$ – ištraukto krūvio kiekis.

Taigi, bimolekulinės rekombinacijos koeficientą galime suskaičiuoti, žinodami ištrauktą krūvį ir jo ekstrakcijos trukmę. Didindami lazerio impulso intensyvumą, stebime kada ekstrakcijos trukmė nebekinta o foto signalo amplitudė pasidaro lygi prijungtai įtampai, tuomet nustatome t_e matuojant foto signalo trukmę pusės amplitudės aukštyje, esant dideliame ir mažame intensyvumui, bei surandame ištrauktą krūvį Q integruojant srovės kinetiką. Žinodami t_e ir Q galime rasti bimolekulinės rekombinacijos koeficientą β pagal (15).



10 pav. Ekstrakcijos trukmės nustatymo pavyzdys tūrinėje heterosandūroje

Tūrinėse heterosandūrose bimolekulinė rekombinacija yra žymiai silpnesnė nei nurodoma Lanževano teorijoje. Bimolekulinės rekombinacijos redukcijos faktorių r galime rasti Lanževano bimolekulinės rekombinacijos koeficientą dalinant iš bimolekulinės rekombinacijos koeficiento (β_L suskaičiuojamas pagal (2) formulę žinant judrius):

$$r = \frac{\beta_L}{\beta} \quad (16)$$

Bandinių gamyba

Prieš pradėdant formuoti Saulės elemento struktūrą, pradžioje stiklinis padėklas su fluoroalavo oksidu yra ęsdinamas 40% HCl vandeniniu tirpalu panaudojant cinko miltelius, siekiant suformuoti tinkamos formos kontaktą. ęsdinimas vyksta uždengus pusę bandinio izoliuojančia juosta nuo rūgšties, o kitą pusę – padengus cinko milteliais bei panardinus į rūgšties tirpalą. Vėliau ruošiniai yra kruopščiai valomi acetono bei izopropanolio tirpikliais ultragarsinėje vonelėje, siekiant pašalinti likusius nešvarumus. Ultragarsinėje vonelėje bandinys yra laikomas 10 – 15 min. Baigus valymą - bandiniai išdžiovinami azoto dujų srautu. Toliau paviršius yra valomas deguonies plazma, kuri pagerina ruošiamo paviršiaus drėkinimą, bei pašalina likusius nešvarumus. Tai atliekama specialiu prietaisu talpinant bandinį į kamerą, su 10^{-2} mbar deguonies slėgiu ir tekant 6 mA srovei. Šis procesas vyksta 180 s. Taip paruoštas padėklas jau yra tinkamas medžiagų liejimui [5, 17].

Apatinio blokuojančio sluoksnio gamyba

Formuojant apatinį blokuojantį sluoksnį invertuotoje struktūroje, skylės blokuojantis sluoksnis yra formuojamas iš tokių metalų oksidų kaip cinko arba titano oksidas. Neinvertuotoje struktūroje, apatinis elektronus blokuojantis sluoksnis yra formuojamas iš naujai susintetintos organinės medžiagos 2PACz (2-(9H-Carbazol-9-yl)ethyl) fosfoninė rūgštis).

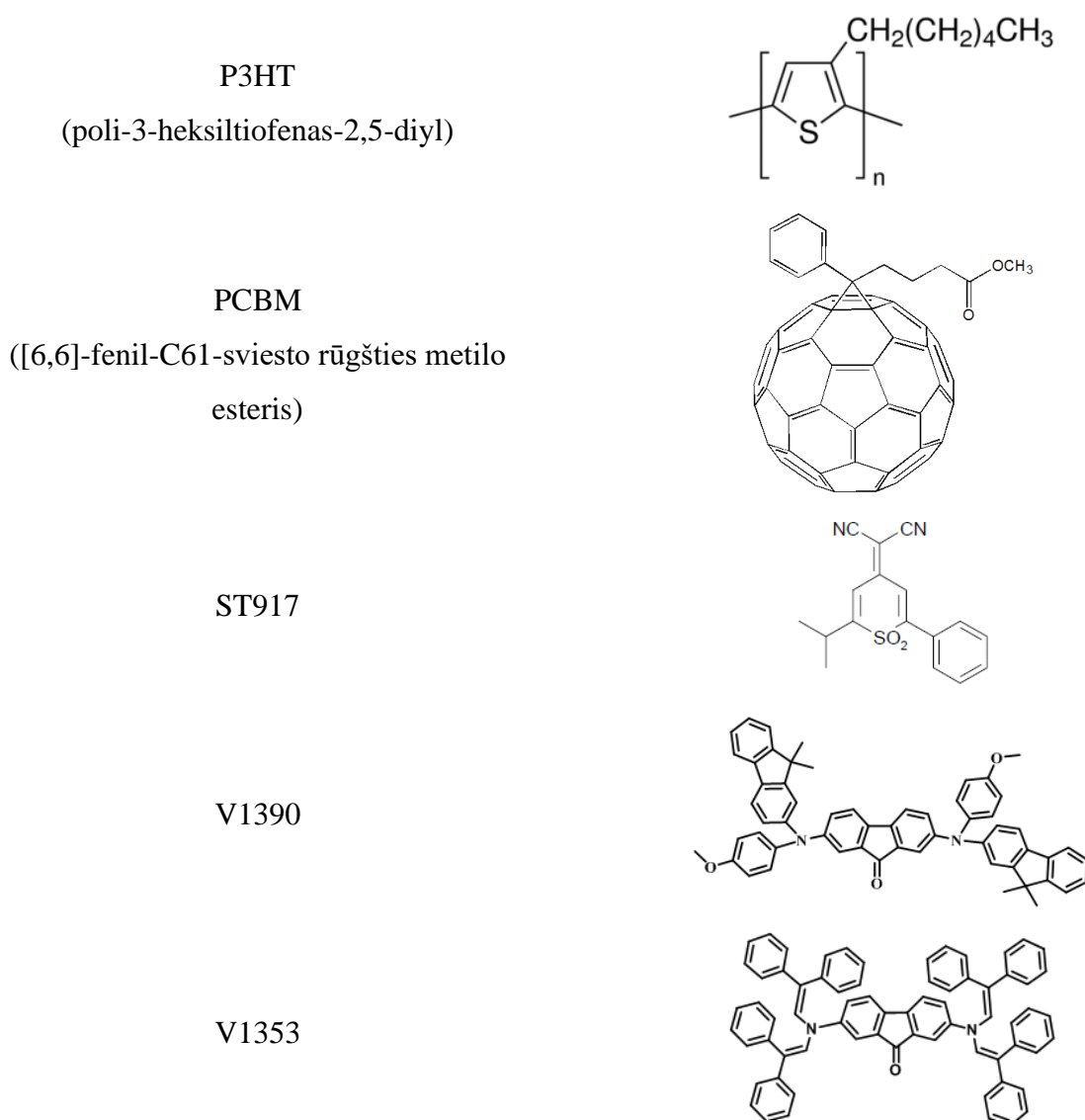
Cinko oksidas yra formuojamas iš tirpalo, kuris paruošiamas tirpinant cinko acetatą dihidratą $Zn(CH_2CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ metoksietanolyje ir su trupučiu etanolamino (157 mg cinko acetato yra maišoma su 960 μ l metoksietanolio ir 40 μ l etanolamino). Tuomet gautas tirpalas yra liejamas naudojant liejimo išsukant metodiką ir kaitinamas 300°C 15 min.

Titano oksidas yra formuojamas iš tirpalo, kuris paruošiamas tirpinant titano isopropoksidą $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ acetylacetone ir isopropanolyje (207 μ l titano isopropoksido yra maišoma su 718 μ l acetylacetono ir 2576 μ l isopropanolio). Tuomet gautas mišinys yra purškiamas ant jau įkaitinto iki 450°C bandinio ir sluoksnis formuojasi pirolizės metu.

2PACz organinis sluoksnis yra formuojamas iš tirpalo, kuris paruošiamas tirpinant medžiagos miltelius isopropanolyje (2,7 mg medžiagos yra tirpinama su 8 ml isopropanolio). Tuomet gautas mišinys yra liejamas naudojant liejimo išsukant metodiką (greičiu $v = 3000$ aps/min, pagreičiu $a = 1000$ aps/min/s, $t = 30$ s) ir kaitinamas 100°C 10 min. Po atkaitinimo ir sluoksnio plovimo isopropanoliu – susiformuoja mono sluoksnis, kuris kovalentinėmis jungtimis prisikabina prie FTO padėklo.

Tūrinės heterosandūros sluoksnio formavimas

Svarbiausias tūrinės heterosandūros organinis sluoksnis yra formuojamas inertinių dujų atmosferoje (*angl.* „glovebox“), siekiant išvengti medžiagų oksidacijos. Tūrinės heterosandūros medžiagos buvo tirpinamos chlorbenzene ir maišomos į bendrą medžiagų mišinį (donoro bei akceptoriaus medžiagų tirpalai yra maišomi masių santykiu 1:1). Paruoštus medžiagų mišinius sudarė šios medžiagos: PCBM:P3HT, ST917:V1390, ST917:V1353. Cheminės medžiagų struktūros, naudotos gaminant tūrinės heterosandūras, yra vaizduojamos 11 pav.



11 pav. Medžiagos naudotos tūrinės heterosandūros gamyboje

Paruošto tūrinės heterosandūros medžiagų mišinio liejimo procesas vyksta ant 5 cm² bandinio liejant 100 – 150 μl medžiagos tirpalo, kurio koncentracija – 6 mg/ml. Tuomet bandinys paliekamas ant lygaus paviršiaus džiūti keturioms valandoms. Išdžiovintas bandinys yra kaitinamas

100°C 10 min. siekiant išgarinti likusį tirpiklį ir suformuoti heterosandūros sluoksnio morfologiją. Išgaravus mišinio tirpikliams – bandinys yra paruoštas antrojo blokuojančio sluoksnio gamybai.

Viršutinio blokuojančio sluoksnio gamyba

Formuojant viršutinį blokuojantį sluoksnį medžiagų pasirinkimas tampa ribotas, nes sluoksnio formavimas vyksta ant pagaminto organinio tūrinės heterosandūros sluoksnio. Tačiau, invertuotoje struktūroje, elektronus blokuojančiam sluoksniui galima naudoti jau minėta 2PACz organinį junginį, o neinvertuotai struktūrai skylės blokuojančiam sluoksniui tinka cinko oksido ZnO nanodaleles, arba skersaryšinama polimerinė PEI (polietilenaminas) struktūra.

Cinko oksido ZnO nanodalelių sluoksnis yra formuojamas iš tirpalo, kuris paruošiamas maišant cinko oksido nanodalelių miltelius metoksietanolyje su trupučiu etanolamino (20 mg/ml tirpalas yra maišomas su 960 µl metoksietanolio ir 40 µl etanolaminu). Tuomet gautas tirpalas yra centrifuguojamas ($v = 4000$ aps/min, $a = 2000$ aps/min/s, $t = 45$ s) ir kaitinamas 80°C 10 min.

Skersaryšinamas PEI polimerinis sluoksnis yra formuojamas iš tirpalo, kuris paruošiamas maišant polietilenaminą (PEI) ir glicerol diglicido eterį (GDE) isopropanolyje (100 mg polietilenamino yra maišoma 2,5 ml isopropanolyje, 10 µl glicerol diglicido eterio maišoma 2,5 ml isopropanolyje. Medžiagoms ištirpus, du mišiniai sumaišomi santykiu 1:1). Į šį skersaryšinamą medžiagų mišinį taip pat galima dėti cinko oksido ZnO nanodalelių, kurios pagerina blokuojančio sluoksnio laidumą (10 mg ZnO nanodalelių yra įmaišoma į jau paruoštą 1 ml PEI:GDE tirpalą). Tuomet gautas tirpalas yra centrifuguojamas ($v = 1000$ aps/min, $a = 800$ aps/min/s, $t = 45$ s) ir kaitinamas 80°C 1 h.

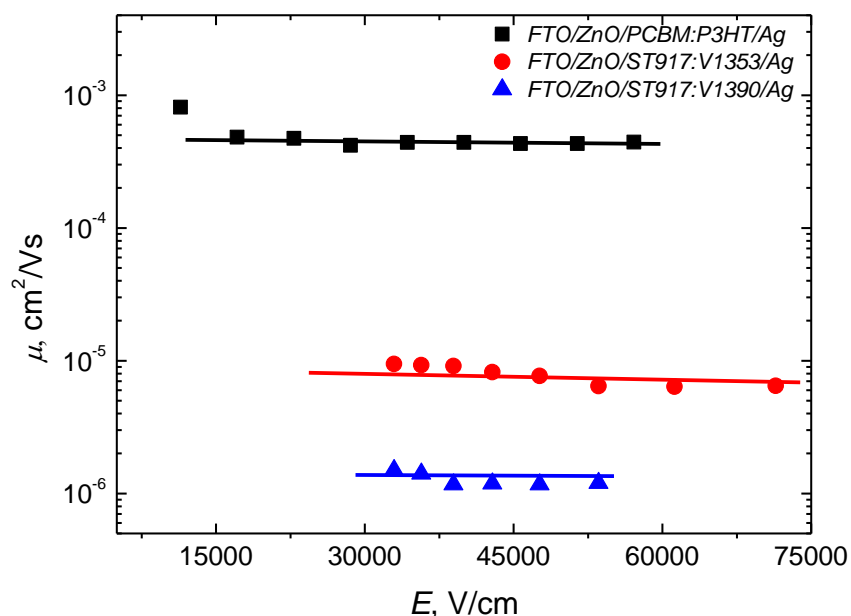
Atkaitinus ir suformavus viršutinį blokuojantį sluoksnį, bandinys yra paruoštas viršutinio kontakto garinimui.

Viršutinis kontaktas

Kontaktas yra garinamas atskiroje terminio garinimo vakuuminėje aparatūroje. Iš inertinių dujų kameros bandins keliauja į garinimo prietaisą, kuriame į tigli yra įdedamas aliuminis (neinvertuotai struktūrai) arba sidabras (invertuotai struktūrai). Rotaciniam ir turbomolekuliniam siurbliams sudarius $10^{-5} - 10^{-6}$ mbar slėgį – yra garinami kontaktai. Bandinys su užgarintais aliuminio arba sidabro kontaktais yra gražinamas į inertinių dujų atmosferą ir inkapsuliuojamas, siekiant išvengti tolimesnės organinės tūrinės heterosandūros Saulės elemento sąveikos su deguonių ir drėgme.

Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

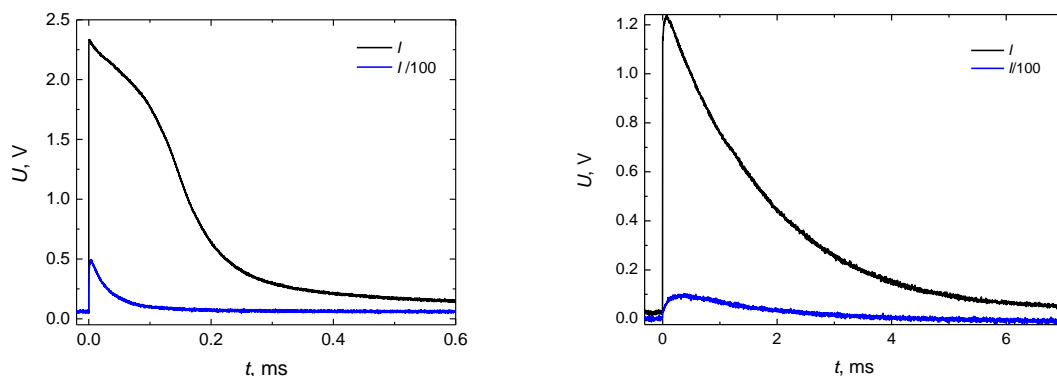
Siekiant nustatyti ir palyginti bimolekulinės rekombinacijos koeficientus, bei rekombinacijos redukcijos faktorius skirtingose organinėse tūrinėse heterosandūrose, buvo suformuoti trys skirtingi tūrinės heterosandūros sluoksniai naudojant šias medžiagas: P3HT:PCBM, ST917:V1390, ST917:V1353. Visos medžiagos buvo tirpinamos chlorbenzeno tirpiklyje vienodomis koncentracijomis (6 mg/ml) ir formuojamos ant ZnO skylos blokuojančio sluoksnio: 1 bandinys – FTO/ZnO/PCBM:P3HT/Ag, $d = 350$ nm, 2 bandinys – FTO/ZnO/ST917:V1353/Ag, $d = 420$ nm, 3 bandinys – FTO/ZnO/ST917:V1390/Ag, $d = 480$ nm. Suformuotose tūrinėse heterosandūrose buvo nustatyti judriai ir bimolekulinės rekombinacijos vertės TOF būdų (žiūr. lėkio trukmės metodika), bei suskaičiuoti Lanževano bimolekulinės rekombinacijos koeficientai naudojant (2) formulę. Žemiau pateikti trijų skirtingų tūrinių heterosandūrų skylių judriai išmatuoti TOF metodika 12 pav. Elektronų judrį pavyko išmatuoti tik ST917:V1390 tūrinėje heterosandūroje, kuris buvo $\mu_e = 6 \times 10^{-7}$ cm²/Vs. Kituose dariniuose, elektronų pernaša pasižymėjo dideliu dispersiškimu, todėl lūžių TOF kinetikose nesimatė. Lanževano koeficiento įvertinime buvo naudojami tik skylių judriai.



12 pav. TOF metodu išmatuotos skylių judrių priklausomybės nuo elektrinio lauko skirtingose tūrinėse heterosandūrose

12 pav. matome, kad krūvininkų judriai yra didesni PCBM:P3HT organinėje tūrinėje heterosandūroje. Gautas skylių judris ir Lanževano bimolekulinės rekombinacinės spartos atitinkamai bandiniui 1 - $\mu_p = 4,3 \times 10^{-4}$ cm²/Vs, $\beta_L = 1,5 \times 10^{-11}$ cm³/s; bandiniui 2 - $\mu_p = 7,4 \times 10^{-6}$ cm²/Vs, $\beta_L = 5,2 \times 10^{-12}$ cm³/s; bandiniui 3 - $\mu_p = 1,3 \times 10^{-6}$ cm²/Vs, $\beta_L = 6,2 \times 10^{-13}$ cm³/s.

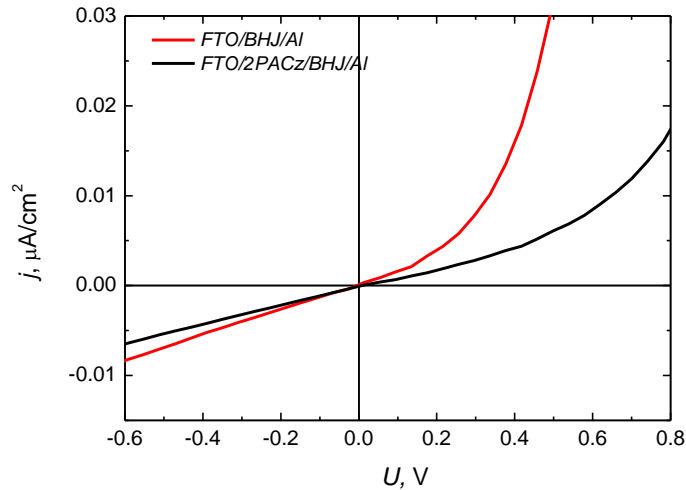
Tuomet, siekiant įvertinti bimolekulinės rekombinacijos redukcijos faktorių r – buvo matuojamas bimolekulinės rekombinacijos koeficientas. Keičiant lazerio spinduliuotės intensyvumą, filtrų pagalba, buvo matuojama krūvininkų ekstrakcija. Fotosužadintų krūvininkų ekstrakcijos kinetikos bandiniuose su dideliu ir mažu redukcijos faktoriumi pateiktos 13 pav.



13 pav. Fotosužadintų krūvininkų ekstrakcijos kinetikos keičiant žadinančios spinduliuotės intensyvumą bandiniuose su dideliu (PCBM:P3HT – kairėje) ir mažu (ST917:V1390 – dešinėje) redukcijos faktoriumi

Tada, nustatius ekstrakcijos trukmes (žiūr. Lėkio trukmės metodika), buvo suskaičiuotos bimolekulinės rekombinacinės spartos bei redukcijos faktoriaus vertės r atitinkamai bandiniui 1 - $\beta = 2,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$, $r = 73$; bandiniui 2 - $\beta = 8,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$, $r = 6$; bandiniui 3 - $\beta = 2,3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$, $r = 27$. Redukcijos faktorius r , tūrinėse PCBM:P3HT heterosandūrose, gali kisti nuo bandinio storio ir gamybos būdų. Tipinės redukcijos faktoriaus vertės yra nuo 100 iki 1000.

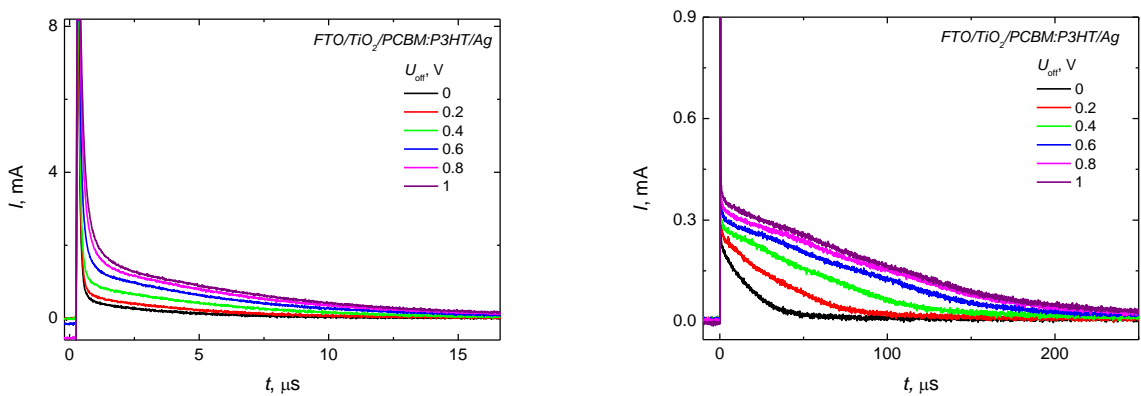
Siekiant blokuoti nepageidaujamą krūvininkų injekciją iš kontaktų, buvo bandoma suformuoti naujus krūvininkus blokuojančius sluoksnius, tinkančius turimų heterosandūrų gamybai ir juos charakterizuoti. Elektronus blokuojančiam apatiniam sluoksniui buvo pasirinktas naujai susintetinta organinė medžiaga 2PACz, o viršutiniam skyles blokuojančiam sluoksniui buvo naudojamas skersaryšinamas PEI polimerinis sluoksnis. Siekiant charakterizuoti šiuos suformuotus blokuojančius sluoksnius, naudojant I-CELIV metodiką, buvo nustatytos Maksvelo relaksacijos trukmės τ_σ ir apskaičiuoti atskirų blokuojančių sluoksnių laidžiai: 2PACz - $\sigma = 4 \times 10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$, PEI - $\sigma = 1,2 \times 10^{-5} \text{ Sm}^{-1}$, PEI+ZnO nano dalelės - $\sigma = 3,3 \times 10^{-5} \text{ Sm}^{-1}$. Viršutinio PEI skyles blokuojančio organinio sluoksnio sėkmingai suformuoti nepavyko. Po centrifugavimo ir sluoksnio atkaitinimo buvo stebimi tūrinės heterosandūros pažeidimai, bei delaminacija, todėl tolimesnius matavimus buvo nuspręsta atlikti be viršutinio blokuojančio sluoksnio. 14 paveiksle vaizduojama apatinio elektronus blokuojančio 2PACz sluoksnio įtaka tamsinei voltamperinei charakteristikai.



14 pav. 2PACz elektronus blokuojančio sluoksnio įtaka tamsinei voltamperinei charakteristikai PCBM:P3HT tūrinėje heterosandūroje

14 paveiksle matome, kad formuojant PCBM:P3HT tūrinę heterosandūrą, ant 2PACz apatinio elektronus blokuojančio sluoksnio, keičiasi voltamperinė charakteristika ir stebima mažesnė atbulinė tamsinė srovė.

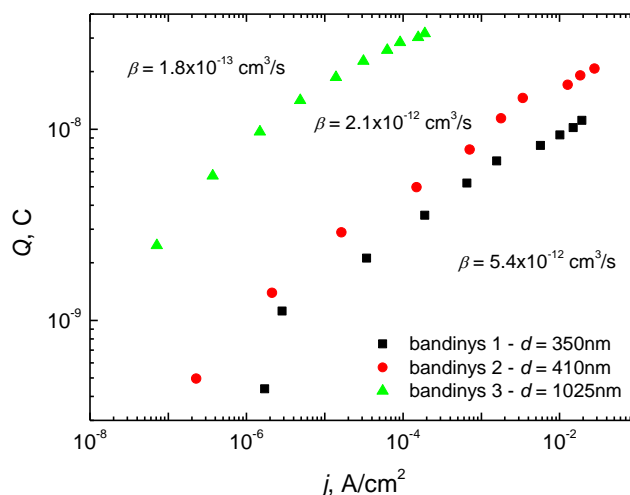
Siekiant nustatyti rekombinacijos spartas PCBM:P3HT dariniuose su skirtingomis bimolekulinės rekombinacijos vertėmis tūrinėse heterosandūrose, buvo išmatuotos ištraukto krūvio vertės esant skirtingoms injekcinėms įtampoms (žiūr. į rekombinacijos nustatymo skyrių). Šie tyrimai buvo atlikti su trimis bandiniais: bandinys 4 – FTO/TiO₂/PCBM:P3HT/Ag, ($\beta = 5,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$, $d = 350 \text{ nm}$), bandinys 5 – FTO/TiO₂/PCBM:P3HT/Ag, ($\beta = 2,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$, $d = 410 \text{ nm}$), bandinys 6 – FTO/TiO₂/PCBM:P3HT/Ag, ($\beta = 1,8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$, $d = 1025 \text{ nm}$).



15 pav. 4 bandinio – $d = 350 \text{ nm}$ (kairėje) ir 6 bandinio – $d = 1025 \text{ nm}$ (dešinėje) tipinės ištraukimo srovės kinetikos esant 1 V įtampai ir keičiant injekcinę įtampą nuo $U_{off} = 0 \text{ V}$ iki $U_{off} = 1 \text{ V}$

15 pav. Parodytos tipinės injektuotų krūvininkų ištraukimo kinetikos skirtingose PCBM:P3HT dariniuose. Bandinio ekstrakcinės srovės kinetikose pradiniu laiko momentu stebima smailė yra apsprendžiama bandinio RC , tačiau jos įnašas į ištrauktą krūvį yra neesminis, RC kritimas yra staigus. Kinetikose aiškiai matosi, kad keičiant injekcinę įtampą – skiriasi ištraukimo srovės ir jų laikai. Storesniam bandiniui ištraukimo laikai labiau užtęsti ir ištraukimo srovės yra mažesnės. Krūvininkų praėjimas per bandinį plonesnėje struktūroje yra stebimas maždaug ties 4-5 μs , o storesnėje struktūroje – ties 70-80 μs .

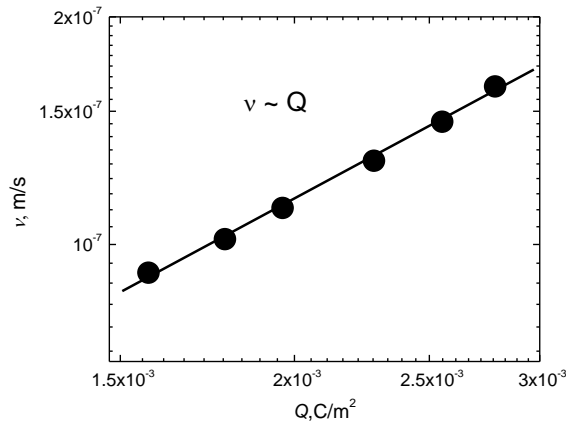
Toliau, suradus plotus po kreivėmis ir radus skirtumą su plotu, kai injekcinė įtampa $U_{off} = 0$ V, galime suskaičiuoti ištraukto krūvio kiekį. Gautos ištraukto krūvio vertės nuo injekcinės srovės tankio bandiniams su skirtingais sluoksnių storiais pateiktos 16 pav.



16 pav. Ištraukto krūvio priklausomybės nuo injekcinės srovės tankio $FTO/TiO_2/PCBM:P3HT/Ag$ bandiniuose

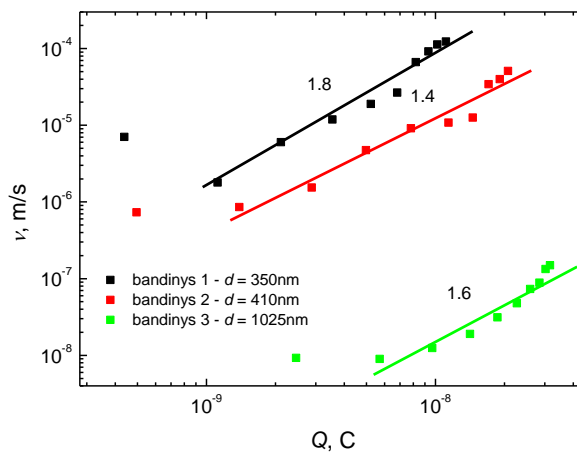
16 pav. matome, kad rekombinaciniai nuostoliai 6 bandinyje – $d = 1025$ nm yra mažesni nei 5 bandinyje – $d = 410$ nm ir bandinyje 4 – $d = 350$ nm. Gautos rekombinacijos spartos, kai injekcinės srovės tankis $j = 1,2 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ atitinkamai 4 bandiniui – $v = 1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}/\text{s}$, 5 bandiniui – $v = 4,7 \times 10^{-6} \text{ cm}/\text{s}$ ir 6 bandiniui – $v = 1,3 \times 10^{-7} \text{ cm}/\text{s}$.

Kaip rodo skaitmeninis modeliavimas, bimolekulinės rekombinacijos atveju, rekombinacinė sparta turėtų priklausyti tiesiškai nuo injektuoto krūvio [25] (žiūr. 17 pav.).



17 pav. Suskaičiuota teorinė rekombinacinės spartos priklausomybė nuo ištraukto krūvio

Mūsų pagamintose PCBM:P3HT tūrinėse heterosandūrose nustatyta priklausomybė matoma 18 pav.



18 pav. Išmatuotos rekombinacinės spartos priklausomybės nuo ištraukto krūvio skirtingo storio PCBM:P3HT (1:1) tūrinėse heterosandūrose

Iš 18 pav. matome, kad krūvininkų rekombinacinės spartos priklausomybės koreliuoja su bimolekulinės rekombinacijos koeficientais. Didesnę rekombinacijos spartos vertę atitinka didesnė bimolekulinės rekombinacijos spartos vertė. Tikslios priklausomybės nustatyti nepavyko, dėl per mažo ištirtų bandinių skaičiaus ir didelio duomenų išsibarstymo. Rekombinacinė sparta nuo ištraukto krūvio verčių kinta pagal $v \sim Q^n$ dėsnį, kur n yra tarp 1.4 ir 1.8. Tokia priklausomybė galima esant 2D Lanževano rekombinacijai, kuri atsiranda P3HT medžiagoje susidarant plokštelinei struktūrai [25]. Tokiu atveju, rekombinacijos sparta nuo injektuoto krūvio turėtų priklausyti kaip $3/2$ laipsniu, o tokią priklausomybę aprašo 2D Lanževano rekombinacija (γ) [26-27]:

$$\gamma = \frac{v}{dn^{3/2}} = \frac{e^{3/2}d^{1/2}v}{q^{3/2}} \quad (17)$$

Rezultatų aptarimas

1. PCBM:P3HT, ST917:V1353 ir ST917:V1390 tūrinėse heterosandūrose, išmatavus krūvininkų judrį ir bimolekulinės rekombinacijos koeficientus (atitinkamai $\beta_{\text{PCBM:P3HT}} = 2,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$, $\beta_{\text{ST917:V1353}} = 8,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$, $\beta_{\text{ST917:V1390}} = 2,3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$) nustatyti krūvininkų bimolekulinės spartos redukcijos faktoriai: $r_{\text{PCBM:P3HT}} = 73$, $r_{\text{ST917:V1353}} = 6$, $r_{\text{ST917:V1390}} = 27$. ST917:V1353 ir ST917:V1390 tūrinėse heterosandūrose krūvininkų judriai bei bimolekulinės rekombinacijos redukcijos koeficientai yra gerokai mažesni nei PCBM:P3HT - ST917:V1353 ir ST917:V1390 panaudojimas Saulės elementų gamyboje netikslingas.
2. Elektronus blokuojančio monosluoksnio 2PACz laidumas yra $\sigma = 4 \times 10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$, o skyles blokuojančių PEI ir PEI+ZnO nano dalelių laidumai: PEI - $\sigma = 1,2 \times 10^{-5} \text{ Sm}^{-1}$, PEI+ZnO - $\sigma = 3,3 \times 10^{-5} \text{ Sm}^{-1}$. 2PACz sluoksnis neženkliai sumažino atbulinę srovę darinyje su PCBM:P3HT, o suformavus PEI sluoksnį ant tūrinės heterosandūros - po centrifugavimo ir sluoksnio atkaitinimo, buvo stebimas tūrinės heterosandūros pažeidimai, bei delaminacija nuo padėklo.
3. PCBM:P3HT rekombinacijos sparta nuo ištraukto krūvio priklauso ne tiesiškai kaip turėtų būti tūrinės bimolekulinės rekombinacijos atveju. Gautoje laipsninėje priklausomybėje, laipsnio rodiklis yra tarp 1,4 ir 1,8. Tai gali būti paaiškinama 2D Lanževano modeliu, kur $v \sim Q^{3/2}$.

Santrauka

Medžiagų skirtų Saulės elementams su tūrine heterosandūra foto-elektrinis charakterizavimas

Lukas Kukulas

Organinių medžiagų panaudojimas elektronikos prietaisuose yra aktuali tema. Viena iš organinių medžiagų panaudojimo sričių – organiniai tūrinės heterosandūros Saulės elementai (*angl.* organic bulk heterojunction solar cells). Šio darbo tikslas buvo nustatyti bimolekulinės rekombinacijos koeficientą, bei jo redukcijos faktorių PCBM:P3HT tūrinėje heterosandūroje ir palyginti jį su kitose tūrinėse heterosandūrose gautomis vertėmis; suformuoti krūvininkus blokuojančius sluoksnius, tinkančius turimų heterosandūrų gamybai ir juos charakterizuoti.

Šiame darbe buvo tirtos naujų skylių pernašos medžiagų V1353 ir V1390 (susintetintos KTU prof. V. Getaučio grupėje) mišiniai su elektronų pernašos medžiaga ST917 (Samsung). Gautos krūvininkų judrio bei bimolekulinės rekombinacijos vertės buvo lyginamos su PCBM:P3HT tūrinėje heterosandūroje gautais duomenimis. ST917:V1353 ir ST917:V1390 tūrinėse heterosandūrose krūvininkų judriai bei bimolekulinės rekombinacijos redukcijos koeficientai yra gerokai mažesni nei PCBM:P3HT - ST917:V1353 ir ST917:V1390 panaudojimas Saulės elementų gamyboje netikslingas.

Pasitelkus I-CELIV metodiką buvo nustatytos rekombinacijos spartos ν tūrinėje PCBM:P3HT heterosandūroje. Buvo pastebėta jog rekombinacijos spartos ν vertės koreliuoja su bimolekulinės rekombinacijos β vertėmis. Didesnę rekombinacijos spartos vertę atitinka didesnė bimolekulinės rekombinacijos spartos vertė. Rekombinacinė sparta nuo ištraukto krūvio verčių kinta pagal $\nu \sim Q^n$ dėsnį, kur n yra tarp 1,4 ir 1,8, tokia priklausomybė yra būdinga 2D Lanževano rekombinacijos mechanizmui.

Summary

Photo-electrical Characterization of the Materials for Solar Cells with Bulk Heterojunction

Lukas Kukulas

Nowadays, the use of organic materials in electronic devices is one of the main topic. One of the most promising application area for organic materials is bulk heterojunction Solar cells. The aim of this work was to find a bimolecular recombination coefficient and its reduction factor in P3HT:PCBM bulk heterojunction Solar cells, and compare it to other bulk heterojunction Solar cells structures; and to develop a charge blocking layers for bulk heterojunction Solar cells and characterize them.

In this work mixtures of new hole transport materials V1353 and V1390 (synthesized in KTU, prof. V. Getautis group) with electron transport material ST917 (Samsung) are investigated. The values of drift mobilities and bimolecular recombination were compared with those obtained in PCBM:P3HT bulk heterojunction. In ST917:V1353 and ST917:V1390 bulk heterojunctions - drift mobilities and bimolecular recombinations are significantly lower than in PCBM:P3HT - ST917:V1353 and ST917:V1390 are not suitable for bulk heterojunctions Solar cells.

By using I-CELIV method the recombination velocity v in PCBM:P3HT were measured and compared with a bimolecular recombination β in bulk heterojunction PCBM:P3HT structures. A higher recombination velocity corresponds to a higher bimolecular recombination coefficient. The recombination velocity depends on extracted charge as $v \sim Q^n$, where n is between 1.4 and 1.8, such dependence could be explained by 2D Langevin recombination.

Literatūros sąrašas

- [1] L. Kai, W. Jing, H. Zhicheng, X. Rongguo, L. Jinju, L. Xiang, X. Baomin, H. Fei, C. Yong, *Novel cross-linked films from epoxy-functionalized conjugated polymer and amine based small molecule for the interface engineering of high-efficiency inverted polymer solar cells*, Sol. En. Materials, **168**, 22-29, (2017).
- [2] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%*, Nat. Photonics, **3**, 297, (2009).
- [3] M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, *Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells*, Prog. in Poly. Science, **38**, 1929-1940, (2013).
- [4] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, *2.5% Efficient organic plastic solar cells*. Appl. Phys. Letters, **78**, 841–843, (2001).
- [5] L. Kukulius, *Blokuojančių sluoksnių įtaka rekombinaciniams nuostoliams tūrinėse heterosandūrose*, magistrantūros studijų kursinis darbas, (2020).
- [6] W. Jiaying, L. Jinho, C. Yi-Chun, Y. Huifeng, C. Hyojung, L. Joel, H. Jianhui, K. Ji-Seon, J. Durrant, *Exceptionally low charge trapping enables highly efficient organic bulk heterojunction solar cells*, En. Env. Science, **13**, 2422-2430, (2020).
- [7] C. Deibel, V. Dyakonov, *Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells*, Rep. on Prog. in Physics, **73**, 9, (2010).
- [8] S. Lattante, *Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells*, Electronics, **3(1)**, 132-164, (2014).
- [9] S. B. Dkhil, M. Pfannmöller, M. I. Saba, M. Gaceur, H. Heidari, C. V. Ackermann, O. Margeat, A. Guerrero, J. Bisquert, *Toward High-Temperature Stability of PTB7-Based Bulk Heterojunction Solar Cells: Impact of Fullerene Size and Solvent Additive*, Adv. En. Materials, **7**, 4, (2016).
- [10] S. Alem, J. Lu, R. Movileanu, T. Kololuoma, A. Dadvand, Y. Tao, *Solution-processed annealing-free ZnO nanoparticles for stable inverted organic solar cells*, Org. Elect, **15**, 1035-1042, (2014).
- [11] S. Kundu, S. R. Gollu, R. Sharma, G. Srinivas, A. Ashok, A.R. Kulkarni, D. Gupta, *Device stability of inverted and conventional bulk heterojunction solar cells with MoO₃ and ZnO nanoparticles as charge transport layers*, Org. Elect, **14**, 3083-3088, (2013).
- [12] C. Zhang, Y. Hao, D. Chen, Z. Wang, Z. Lin, *Investigation of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells from Optical Aspect*, Open access peer-reviewed chapter, (2013).
- [13] L. Kai, W. Jing, H. Zhicheng, X. Rongguo, L. Jinju, L. Xiang, X. Baomin, H. Fei, C. Yong, *Novel cross-linked films from epoxy-functionalized conjugated polymer and amine based small molecule*

for the interface engineering of high-efficiency inverted polymer solar cells, *Sol. En. Materials and Sol. Cells*, **168**, 22-29, (2017).

[14] J. W. Rumer, I. McCulloch, *Organic photovoltaics: Crosslinking for optimal morphology and stability*, *Mat. Today*, **18**, 425-435, (2015).

[15] F. Kahle, Ch. Saller, A. Kohler, P. Strohhriegl, *Crosslinked Semiconductor Polymers for Photovoltaic Applications*, *Adv. En. Materials*, **7**, 16, (2017).

[16] Y. Lin, Y. Firdaus, F. H. Isikgor, M. I. Nugraha, E. Yengel, G. T. Harrison, R. Hallani, A. El-Labban, H. Faber, Ch. Ma, X. Zheng, A. Subbiah, C. T. Howells, O. M. Bakr, I. McCulloch, S. D. Wolf, L. Tsetseris, T. D. Anthopoulos, *Self-assembled monolayer enables hole transport layer-free organic solar cells with 18% efficiency and improved operational stability*, *ACS. En. Letters*, **5**, 2935-2944, (2020).

[17] L. Kukulas, *Dvigubos injekcijos srovės ir injekcinis CELIV tūrinės heterosandūros Saulės elementuose*, bakalauro baigiamasis darbas, (2019).

[18] M. Stephen, K. Genevičius, G. Juška, K. Arlauskas, R. Hiorns, *Charge transport and its characterization using photo-CELIV in bulk heterojunction solar cells*, *Pol. Internat.*, **10**, 5274, (2016).

[19] M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers 2nd edition*, Oxford University Press, (1999).

[20] A. Pivrikas, G. Juška, A. J. Mozer, M. Scharber, K. Arlauskas, N. S. Sariciftci, H. Stubb, R. Osterbacka, *Bimolecular Recombination Coefficient as a Sensitive Testing Parameter for Low-Mobility Solar-Cell Materials*, *Phys. Rev. Letters*, **94**, 176806, (2005).

[21] C. Deibel, A. Baumann, V. Dyakonov, *Polaron recombination in pristine and annealed bulk heterojunction solar cells*, *Appl. Phys. Letters*, **93**, 163303, (2008).

[22] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, J. Kočka, *Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon*, *Phys. Rev. Letters*, **84**, 21, (2000).

[23] G. Juška, K. Genevičius, *Investigation of Recombination in Organic Heterostructures by i-CELIV*, *Appl. Phys. Letters*, **113**, 123301, (2018).

[24] K. Hayashi, K. Yoshino, Y. Inuishi, *Carrier Mobilities in Insulating Polymers Measured by time of Flight Method*, *Soc. of Appl. Physics*, vol. **14**, nr. 1, (1975).

[25] A. D. Printz, D. J. Lipomi, *Competition between deformability and charge transport in semiconducting polymers for flexible and stretchable electronics*, *App. Phys. Reviews*, **3**, 2016.

[26] R. J. Čepas, G. Juška, L. Kukulas, E. Kamarauskas, K. Genevičius, *Investigation of recombination processes in bulk-heterojunction device by extraction of injected charge carriers*, Submitted to *Organic Electronics*, 2021.

[27] G. Juška, K. Genevičius, N. Nekrašas, G. Sliaužys, *Two-dimensional Langevin recombination*, *Sol. St. Physics*, vol. **7**, nr. 3-4, 980-983, (2010).