

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Gytis Sliaužys

KRŪVININKŲ PERNAŠA IR REKOMBINACIJA  
ORGANINIUOSE SAULĖS ELEMENTUOSE

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08T)

Vilnius, 2009

Disertacija rengta 2004 – 2009 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas:

prof. habil. dr. Gytis Juška (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T)

# Turinys

ĮVADAS.....	iv
Pagrindiniai darbo tikslai.....	vi
Darbo rezultatų naujumas.....	vi
Disertacijos dalys.....	vi
Ginamieji teiginiai.....	vii
Publikacijų sąrašas.....	viii
Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose.....	viii
Straipsniai, kurių rezultatai neįtraukti į disertaciją.....	ix
Tezės tarptautinėse konferencijose.....	x
1 Literatūros apžvalga.....	14
1.1 Organiniai puslaidininkiai.....	14
1.2 Šuolinė krūvininkų pernaša organinėse medžiagose.....	17
1.3 Rekombinacijos mechanizmai.....	20
1.4 Organiniai saulės elementai.....	22
2 Bandiniai.....	29
3 Dvigubos injekcijos kinetikų skaitmeninis modeliavimas.....	33
4 MATAVIMO METODAI.....	43
4.1 Lėkio trukmės metodas.....	43
4.2 CELIV.....	54
4.3 Foto-CELIV.....	58
4.4 Dvigubos injekcijos metodas.....	60
5 REZULTATAI.....	66
5.1 Krūvininkų pernaša ir rekombinacija.....	66
5.1.1 Puslaidininkyje.....	66
5.1.2 Izoliatoriuje.....	69
5.2 Atkaitinimo įtaka organinių saulės elementų savybėms.....	77
5.3 TiO <sub>2</sub> /RR-P3HT sandūros įtaka krūvininkų fotogeneracijai ir rekombinacijai.....	84
IŠVADOS.....	88
Literatūros sąrašas.....	89

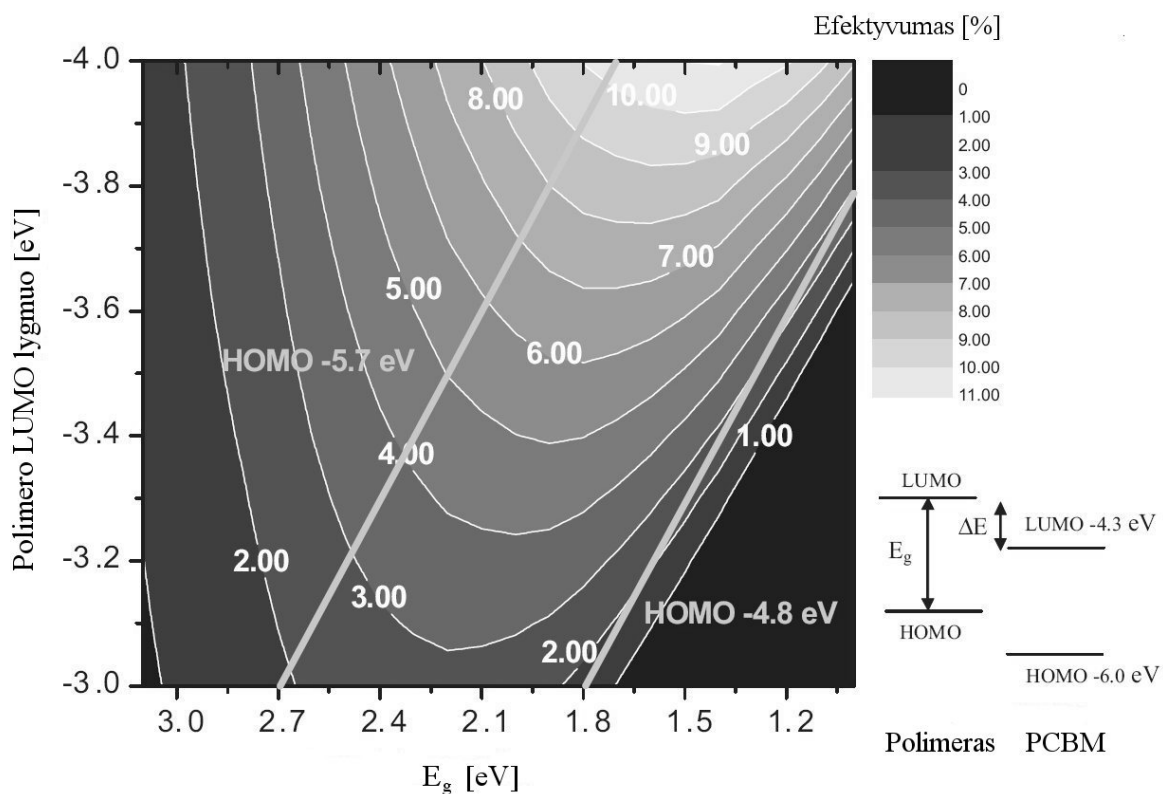
## IVADAS

Sparčiai besivystančiame pasaulyje nuolat didėja energijos poreikis. Neatsinaujinančių energijos išteklių kiekis mažėja, todėl vis labiau domimasi alternatyviais ir atsinaujinančiais energijos šaltiniais. Saulės energetika yra perspektyvi sritis, kadangi saulės šviesa verčiama tiesiogiai į elektros energiją.

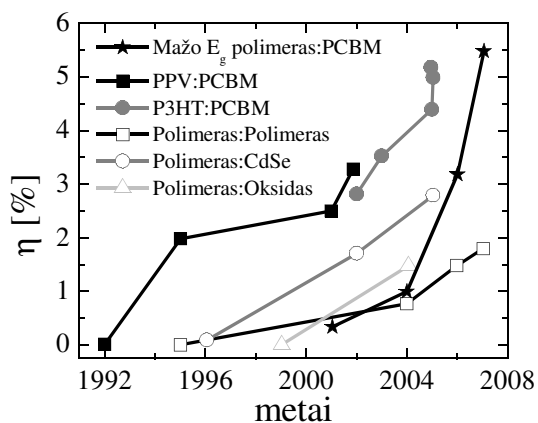
1839 metais Prancūzijos mokslininkas A. E. Bekerelis pirmą kartą stebėjo fotoelektrinį efektą [1]. Panardinęs į skystį dvi metalo plokšteles stebėjo įtampos atsiradimą apšvietus jas šviesa. 1954 metais buvo pademonstruotas pirmas saulės elementas pagamintas iš silicio. Šiuolaikiniuose saulės elementuose dažniausiai naudojamas amorfinis arba kristalinis silicis. Organiniais puslaidininkiais susidomėta vėliau, 1977 metais, kai A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid ir H. Shirakawa aptiko legiruoto poli acetileno laidumą [2][3][4].

Organinių saulės elementų gamyboje plačiai naudojami  $\pi$  konjuguoti polimerai [5][6][7] ir fulereno dariniai [7][8]. Jų gamybos technologija gerai išvystyta, o kaina nėra didelė. Organiniuose puslaidininkiuose stebima stipri šviesos sugertis viršijus draudžiamos juostos tarpą. Pavyzdžiui, polifenilene - vinilene (MDMO-PPV) [5] sugerties koeficientas  $\alpha$  yra  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , kai sugertos bangos energija viršija draustinės juostos tarpą 0,25 eV. Tuo tarpu kristaliniame silicyje toks pats sugerties koeficientas pasiekiamas, kai krentančios bangos energija viršija draustinės juostos tarpą 1,88 eV, todėl organinių saulės elementų storis yra žymiai plonesnis palyginus su silicio saulės elementais ir siekia tik keletą šimtų nanometrų.

Teoriniai skaičiavimai rodo, jog teisingai parenkant organines medžiagas ir eliminuojant visus kitus nuostolius galima pasiekti 10 % organinių saulės elementų efektyvumą (žr. 1 pav.) [9]. Praktikoje toks efektyvumas dar nėra pasiektas, tačiau paskutiniu metu naudojant net mažo dreifinio judrio medžiagas, bet nedidelio storio saulės elementus gaunamas efektyvumas siekia 5,5 % (2 pav.) [10][11]. Todėl yra labai svarbu išsiaiškinti krūvio pernašos ir rekombinacijos savybes organiniuose saulės elementuose.



1 pav. Teorinis maksimalus organinio saulės elemento efektyvumas, kai sudaroma tūrinė heterosandūra su PCBM ir skirtingais draustinės energijų tarpo bei LUMO lygmens polimerais [9].



2 pav. Skirtingų organinių saulės elementų efektyvumas [11].

## ***Pagrindiniai darbo tikslai***

1. Pritaikyti dvigubos injekcijos metodą organinių medžiagų tyrimuose.
2. Ištirti krūvio pernašos ir rekombinacijos savybes organiniuose saulės elementuose.
3. Ištirti atkaitinimo įtaką organinių saulės elementų pernašos ir rekombinacijos savybėms.
4. Ištirti  $\text{TiO}_2$  / RR-P3HT sandūros įtaką krūvininkų fotogeneracijai ir rekombinacijai.

## ***Darbo rezultatų naujumas***

1. Dvigubos injekcijos metodas pritaikytas organinių medžiagų tyrimams.
2. Pirmą kartą išmatuoti ir tarpusavyje palyginti krūvininkų pernašos ir rekombinacijos parametrai trim skirtingais matavimo metodais.
3. Įvertinta atkaitinimo įtaka krūvininkų pernašos ir rekombinacijos parametrams.
4. Išmatuota krūvininkų prilipimo įtaka organiniams saulės elementams.

## ***Disertacijos dalys***

Disertaciją sudaro įvadas, 5 skyriai, išvados ir cituojamos literatūros sąrašas.

**Pirmasis skyrius** yra literatūros apžvalga, kurioje supažindinama su organiniais puslaidininkiais ir aptariamos jiems būdingos savybės. Taip pat supažindinama su šuoline krūvio pernaša bei rekombinacijos mechanizmais būdingais organiniams puslaidininkiams. Šiame skyriuje taip pat aptariamas saulės elementų veikimo principas ir veiksniai ribojantys jų efektyvumą.

**Antrajame skyriuje** aprašomi eksperimentuose tirti bandiniai bei jų gamybos technologijos.

**Trečiajame skyriuje** pateikiamas dvigubos injekcijos skaitmeninis modeliavimas ir modeliavimo rezultatai bei aptariama fizikinių reiškinių įtaka dvigubos injekcijos kinetikoms.

**Ketvirtame skyriuje** aprašyti tyimuose naudoti eksperimentiniai metodai: lėkio trukmės, tiesiškai kylančios įtampos ir dvigubos injekcijos metodai.

**Penktasis skyrius** paskirtas eksperimentiniams krūvio pernašos ir rekombinacijos, organiniuose saulės elementuose, tyrimų rezultatams ir jų aptarimui.

Disertacijos pabaigoje suformuotos išvados ir pateiktas cituojamos literatūros sąrašas.

### ***Ginamieji teiginiai***

1. Dvigubos injekcijos srovės kinetikų metodas yra tinkamas plonų organinių saulės elementų krūvininkų judrio, rekombinacijos ir prilipimo tyrimui.
2. Rekombinacijos sumažėjimą ir kvantinio efektyvumo padidėjimą po atkaitinimo sąlygoja medžiagos nanostruktūrizacija.
3. Rekombinacijos koeficiento priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio, stebima dvigubos injekcijos metodu, yra sąlygota krūvininkų tankio priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio ir kvadratinės rekombinacijos koeficiento priklausomybės nuo krūvininkų tankio.

## Publikacijų sąrašas

Darbo metu gauti rezultatai publikuoti 13 mokslinių straipsnių ir 23 moksliniuose pranešimuose tarptautinėse bei nacionalinėse konferencijose.

### *Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose*

- [S1] G. Sliaužys, G. Juška, K. Genevičius, G. Juška, J. H. Smått, M. Lindén, R. Österbacka, „TiO<sub>2</sub>-PHT interface influence to charge carrier photo generation and recombination“, SPIE Proceedings **7142**, 71420K (2008).
- [S2] G. Juška, K. Genevičius, G. Sliaužys, N. Nekrašas, R. Österbacka, „Double injection in organic bulk-heterojunction“, Journal of Non-Crystalline Solids **354**, 2858 (2008).
- [S3] G. Sliaužys, G. Juška, K. Genevičius, K. Arlauskas, G. Dennler, R. Österbacka, „Charge polarization in annealed bulk-heterojunction solar cells“, Thin Solid Films **516**, 7230 (2008).
- [S4] G. Juška, G. Sliaužys, K. Genevičius, A. Pivrikas, M. Scharber, R. Österbacka, „Double-injection current transients as a way of measuring transport in insulating organic films“, Journal of Applied Physics **101**, 114505 (2007).
- [S5] G. Juška, K. Arlauskas, K. Genevičius, N. Nekrašas, G. Sliaužys, "Plasma injection as techniques to study charge carrier transport and recombination in organic solar cells and LED's" Proceedings of SPIE **6596**, 65961B (2007).
- [S6] G. Juška, A. Pivrikas, K. Arlauskas, K. Genevičius, G. Sliaužys, M. Scharber, G. Dennler, N. S. Sariciftci, R. Österbacka, “Charge-carriers transport and recombination in thin insulating films studies via extraction of



injected plasma”, Physical Review B **74** 115314 (2006).

[S7] G. Sliaužys, G. Juška, K. Arlauskas, A. Pivrikas, R. Österbacka, A. Mozer, M. Scharber, N. S. Sariciftci, “Recombination of photogenerated and injected charge carriers in p-conjugated polymer/fullerene blends”, Thin Solid Films **511**, 224 (2006).

[S8] G. Juška, A. Pivrikas, K. Arlauskas, G. Sliaužys, A. J. Mozer, M. Scharber, N. S. Sariciftci, R. Österbacka, “Double injection as a technique to study charge carrier transport and recombination in bulk-heterojunction solar cells”, Applied Physics Letters **87**, 222110 (2005).

### ***Straipsniai, kurių rezultatai neįtraukti į disertaciją***

[S9] G. Juška, K. Genevičius, N. Nekrašas, G. Sliaužys, G. Dennler, “Trimolecular Recombination in P3HT:PCBM Bulk Heterojunction Organic Solar Cells”, Applied Physics Letters **93**, 143303 (2008).

[S10] F. Jansson, S. D. Baranovskii, G. Sliaužys, R. Österbacka, P. Thomas, “Effective temperature for hopping transport in a Gaussian DOS”, Phys. Stat. Sol. (c) **5**, 722 (2008).

[S11] G. Juška, K. Arlauskas, G. Sliaužys, M. Scharber, A. Pivrikas, R. Österbacka, „Recombination of injected charge carriers in bulk heterojunction solar cells“ Nonlinear Optics Quantum Optics **37**,179 (2007).

[S12] G. Juška, E. Montrimas, J. Sidaravičius, G. Sliaužys, “Bipolar transport of charge carriers in blends of organic materials”, Lithuanian Journal of Physics **46**, 217 (2006).

[S13] N. Nekrašas, G. Sliaužys, G. Juška, K. Arlauskas, J. Stuchlik, J. Kočka,

“Ultrafast bimolecular recombination in nano crystalline hydrogenated silicon”, Acta Physica Polonica A **107**, 373 (2005).

### *Tezės tarptautinėse konferencijose*

- [T1] G. Sliaužys, G. Juška, K. Genevičius, G. Juška, J. H. Smått, M. Lindén, R. Österbacka, „TiO<sub>2</sub>-PHT interface influence to charge carrier photo generation and recombination“, AOMD-6, 24 - 27 August 2008, Riga, Latvia.
- [T2] G. Juška, K. Genevičius, N. Nekrašas, G. Sliaužys, G. Dennler, “Charge carrier recombination in PCBM / RR-P3HT solar cells”, Excitonic Solar Cell Conference 2008, 9 - 12 September 2008, Warwick, United Kingdom.
- [T3] G. Juška, N. Nekrašas, K. Genevičius, G. Sliaužys, R. Österbacka, “Trapping and recombination in polymers and blends studies by double injection technique”, ERPOS - 11, 13 - 17 July 2008, Piechowice, Poland.
- [T4] G. Sliaužys, G. Juškas, K. Arlauskas, K. Genevičius, J. H. Smått, M. Lindén, R. Österbacka, „Charge transport in bilayers of porous TiO<sub>2</sub> and conjugated polymers“, International Symposium "Towards Organic Photovoltaics", February 6 - 8, 2008, Linz, Austria.
- [T5] G. Sliaužys, G. Juška, K. Arlauskas, K. Genevičius, J. H. Smått, M. Lindén, R. Österbacka, „Charge transport in TiO<sub>2</sub> and conjugated polymer hole conductor structures“, 7<sup>th</sup> International Conference on Optical Probes of  $\pi$  - Conjugated Polymers and Functional Self-Assemblies 11 - 15 June 2007, Turku, Finland.
- [T6] G. Juška, K. Genevičius, G. Sliaužys, A. Pivrikas, R. Österbacka, „Double injection as technique to study charge carrier transport and recombination in organic bulk-heterojunction“, 7<sup>th</sup> International Conference on Optical Probes

of  $\pi$  - Conjugated Polymers and Functional Self-Assemblies 11 - 15 June 2007, Turku, Finland.

[T7] H. Aarnio, M. Nyman, G. Sliaužys, R. Österbacka, „Combined optical and electrical measurements on a bulk heterojunction solar cell“, 7<sup>th</sup> International Conference on Optical Probes of  $\pi$  - Conjugated Polymers and Functional Self-Assemblies 11 - 15 June 2007, Turku, Finland.

[T8] K. Arlauskas, K. Genevičius, G. Sliaužys, G. Juška, R. Österbacka, G. Dennler, „Transfer of the Charge Carriers in Organic (PCBM / RR-P3HT) Solar Cells“, 7<sup>th</sup> International Conference on Optical Probes of  $\pi$  - Conjugated Polymers and Functional Self-Assemblies 11 - 15 June 2007, Turku, Finland.

[T9] G. Sliaužys, G. Juška, K. Genevičius, R. Österbacka, G. Dennler, „Charge transfer in organic bulk-heterojunction solar cells“, E-MRS 2007 Spring Meeting, Strasbourg, France.

[T10] H. Aarnio, G. Sliaužys, M. Nyman, R. Österbacka, „Combined optical and electrical measurements on a polymer/fullerene solar cell“, E-MRS 2007 Spring Meeting, Strasbourg, France.

[T11] A. Pivrikas, G. Juška, G. Sliaužys, G. Dennler, M. Scharber, K. Arlauskas, N. S. Sariciftci, R. Österbacka, “Application of Novel Photo-electrical Techniques to Characterize Bulk-Heterojunction Solar Cells”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM) 2 - 7 of July, 2006, Dublin, Ireland.

[T12] A. Pivrikas, G. Juška, M. Scharber, G. Sliaužys, K. Genevičius, G. Dennler, K. Arlauskas, N. S. Sariciftci, R. Österbacka, “The Influence of Nanomorphology of Treated and Untreated Bulk-Heterojunction Solar Cells to the Charge Carrier Transport and Recombination”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM) 2 - 7 of

July, 2006, Dublin, Ireland.

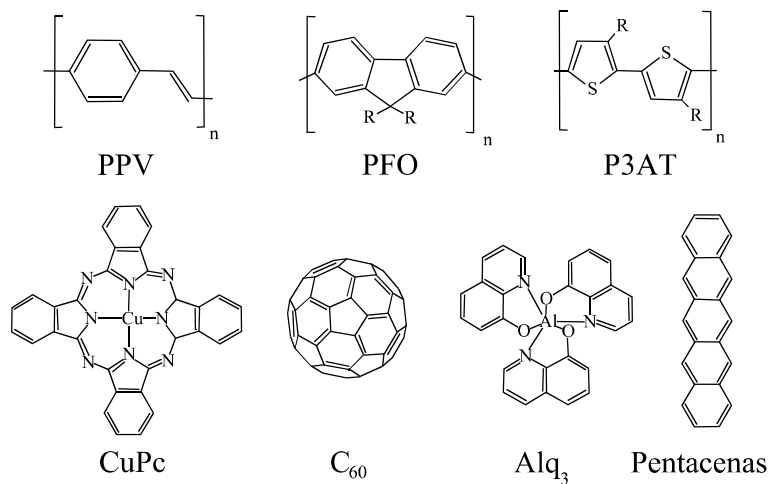
- [T13] G. Juška, A. Pivrikas, G. Sliaužys, K. Genevičius, K. Arlauskas, M. Scharber, G. Dennler, N. S. Sariciftci, R. Österbacka, “Recombination of Injected Plasma in Bulk-Heterojunction Solar Cells”, paper presented at International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM) 2 - 7 of July, 2006, Dublin, Ireland.
- [T14] A. Pivrikas, G. Juška, G. Sliaužys, G. Dennler, M. Scharber, K. Arlauskas, N. S. Sariciftci, R. Österbacka, “Application of Novel Photo-electrical Techniques to Characterize Bulk-Heterojunction Solar Cells”, Symposium on Polymer Electronics and Nanoscience, Linköping, Sweden, 17.08.2006-19.08.2006.
- [T15] G. Juška, K. Arlauskas, K. Genevičius, N. Nekrašas, G. Sliaužys, “Plasma injection and CELIV as techniques to study charge carrier transport and recombination in solar cells and LED’s”, AOMD-5, 27 - 30 August, 2006, Vilnius, Lithuania.
- [T16] G. Juška, G. Sliaužys, K. Genevičius, M. Scharber, R. Österbacka, “Double injection and transport in organic thin film blends” ECOF 10, August 2006, Riga, Latvia.
- [T17] G. Sliaužys, G. Juška, K. Arlauskas, A. Pivrikas, R. Österbacka, A. Mozer, M. Scharber, N. S. Sariciftci, “Recombination of photogenerated and injected charge carriers in p-conjugated polymer/fullerene blends”, E-MRS 2005, Strasbourg, France.
- [T18] G. Juška, K. Arlauskas, G. Sliaužys, M. Scharber, A. Pivrikas, R. Österbacka, “Recombination of injected charges in bulk heterojunction solar cells”, Electrical and Related Properties of Organic Solids and Polymers, ERPOS10, July 10 - 15, 2005, Corgese, Corsica.

- [T19] A. Pivrikas, G. Juška, K. Arlauskas, G. Sliaužys, A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, M. Scharber, R. Österbacka, “Reduced recombination in conjugated polymer fullerene bulk heterojunction solar cells”, 3<sup>rd</sup> European conference on organic electro luminescence and related phenomena, ECOER05, Winterthur, Switzerland, 27 - 30.09.2005.
- [T20] A. Pivrikas, G. Juška, K. Arlauskas, G. Sliaužys, A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, M. Scharber, R. Österbacka, “Reduced recombination in conjugated polymer fullerene bulk heterojunction solar cells”, MRS fall meeting 2005, November 29 -December 2, 2005, Boston, USA.
- [T21] A. Pivrikas, G. Juška, G. Sliaužys, A. Mozer, M. Scharber, K. Arlauskas, N. S. Sariciftci, R. Österbacka, “Charge carrier transport and recombination studies in high efficiency bulk-heterojunction solar cells”, GSMR Fall meeting 2005, Turku, Finland.
- [T22] G. Sliaužys, G. Juška, E. Montrimas, J. Sidaravičius, “Skylių ir elektronų pernaša organinių fotopulsaidininkų mišiniuose” 36-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija 2005. Vilniaus, Lietuva.
- [T23] N. Nekrašas, G. Sliaužys, G. Juška, K. Arlauskas, J. Stuchlik, J. Kočka, “Ultrafast Bimolecular Recombination in Nanocrystalline Hydrogenated Silicon”, 12th International Symposium on Ultrafast Phenomena in Semiconductors (12 - UFPS), Vilnius, Lithuania, August 22 - 25, 2004.

# 1 Literatūros apžvalga

## 1.1 Organiniai puslaidininkiai

Yra dvi rūšys organinių puslaidininkių: mažos molekulinės masės medžiagos ir polimerai. Šios medžiagos turi  $\pi$  konjuguotą sistemą. Tai yra tokios medžiagos, kurių pagrindą sudaro pakaitomis einantys viengubi ir dvigubi anglies atomų ryšiai arba trigubi ir viengubi anglies atomų ryšiai (žr. 3, 14, 15 pav.). Tokiuose junginiuose išoriniai elektronai yra delokalizuoti pačioje molekulėje. Dėl išorinių elektronų delokalizacijos krūvininkai pernešami išilgai molekulės.



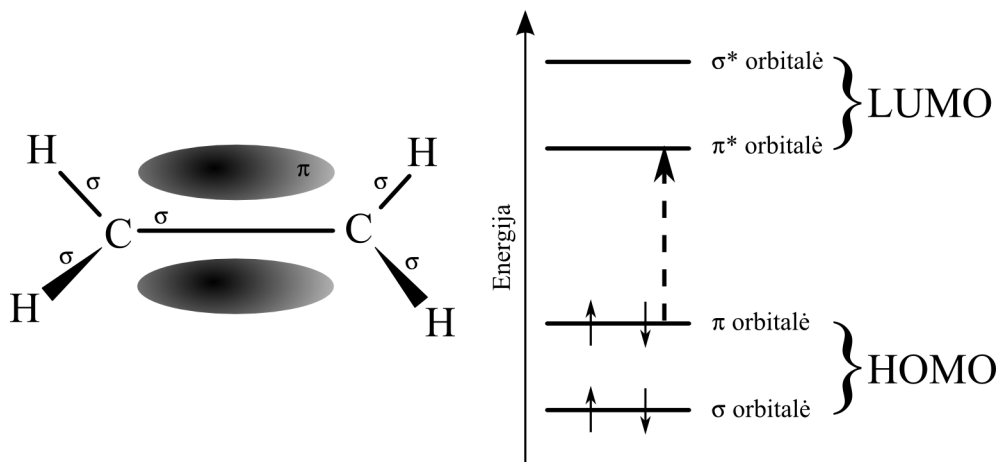
3 pav.  $\pi$  konjuguotos medžiagos.

Organinių puslaidininkių molekulių cheminiai ryšiai skiriasi nuo neorganinių kristalinių medžiagų. Organinėse medžiagose vyrauja Van der Valso (Van der Waals) sąveika tarp molekulių, kuri yra žymiai silpnesnė nei kovalentiniai ryšiai silicyje ar galio arsenide, todėl organinėse medžiagose yra mažesnis banginių funkcijų persiklojimas, įtakojančias medžiagų optines ir krūvio pernašos savybes.

Anglies atomai turi keturis elektronus išoriniame sluoksnyje ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ). Molekuliniuose dariniuose keturi išoriniai ( $2s$  ir  $2p$ ) anglies elektronai gali sudaryti įvairias hibridines jungtis. Sudarant  $\sigma$  tipo jungtis dalyvauja hibridizuotos  $s$ ,  $p$ ,  $sp^2$  ir  $sp^3$  atomų orbitalės. Pavyzdžiui, etileno molekulėje trys  $\sigma$  tipo  $sp^3$  orbitalių jungtys

išsidėsto vienoje plokštumoje, o likusio  $p$  elektrono orbitalė sukolektyvinama su kito anglies atomo  $p$  elektronu ir sudaro krūvio debesėlį, statmeną  $\sigma$  jungčių plokštumai (žr. 4 pav.) [12].

Pagrindinėje būsenoje valentiniai elektronai poromis užima  $\sigma$  ir  $\pi$  orbitales, o sužadintose molekulėse gali persokti į  $\sigma^*$  ir  $\pi^*$  orbitales. Optinėms ir krūvio pernašos savybėms yra svarbi viršutinė užpildyta molekulinė orbitalė HOMO (highest occupied molecular orbital) ir žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė – LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). Šie HOMO ir LUMO lygmenys atitinka valentinę ir laidumo juostas neorganinėse kristalinėse medžiagose, o tarpas tarp jų – draustinės juostos plotį.



4 pav. Kairėje pusėje pavaizduota  $\sigma$  ir  $\pi$  ryšiai paprasčiausioje  $\pi$  konjuguotoje sistemoje, dešinėje -  $\pi$  konjuguotos molekulės energijų diagrama. Mažiausias optinis sužadinimas yra tarp  $\pi$  ir  $\pi^*$  orbitalių.

Skirtingai nei neorganiniuose kristaliniuose puslaidininkiuose, organiniuose puslaidininkiuose vyrauja šuolinė krūvininkų pernaša [13]. Vyraujant krūvininkų pernašai tarp lokalių būsenų, pernašos sparta priklauso nuo energijos skirtumo ir atstumo tarp jų. Krūvininkas gali persokti į aukštesnės energijos būseną tik sugėręs reikiamą fononą.

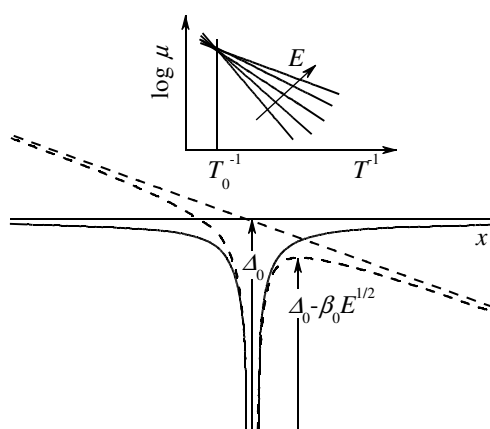
Krūvio pernašą apibūdina krūvininkų dreifinis judris  $\mu$ . Organinėse netvarkiose medžiagose jis yra nuo  $10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  iki  $10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , o organiniuose kristaluose nuo  $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  iki  $60 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [14].

Konjuguoti polimerai dažniausiai būna skylių pernašos medžiagos, pavyzdžiui, MDMO - PPV (poly-[2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methyloxy]-para-phenylene-vinylene) [5], MEH - PPV (poly-[2-methoxy,5-(28-ethyl-hexyloxy)-p-phenylenevinylene]) [6] ir RR - P3HT (regioregular poly - [3 -hexylthiophene]) [7]. Elektronus pernešančių medžiagų nėra tiek daug, dauguma jų yra fulereno išvestinės: PCBM (1-(3-methoxycarbonyl) propyl - 1 - phenyl - [6,6]- methanofullerene) [7] ir PC<sub>70</sub>BM ([6,6] – phenyl – C<sub>70</sub> – butyric acid methyl ester) [8].



## 1.2 Šuolinė krūvininkų pernaša organinėse medžiagose

Susidomėjimas netvarkių organinių medžiagų savybėmis prasidėjo kuriant pirmuosius kopijavimo aparatus. Krūvio generacijos ir pernašos savybės buvo tyrinėjamos molekulėmis legiruotuose polimeruose ir amorfiniuose molekuliniuose stikluose. Tiriant šias medžiagas buvo pastebėta, kad judris  $\mu$  netvarkiose medžiagose yra keliomis eilėmis mažesnis nei kristalinėse medžiagose, be to, pastebėta stipri judrio priklausomybė nuo temperatūros  $T$  ir elektrinio lauko stiprio  $E$  [15][16].



5 pav. Šuolio aktyvacijos sumažėjimas prijungus elektrinį lauką remiantis Gill'o modeliu ir judrio logaritmo priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros prie skirtingo elektrinio lauko stiprio.

Judrio priklausomybė nuo temperatūros ir elektrinio lauko stiprio dažnai aiškinama remiantis Gill'o lygtimi [17]

$$\mu(T, E) = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta_0 - \beta_0 \sqrt{E}}{k_B T_{eff}}\right), \quad (1.1)$$

čia  $T_{eff}^{-1} = T^{-1} - T_0^{-1}$ ,  $T$  – temperatūra,  $\Delta_0$  – aktyvacijos energija nuliniame elektriniame lauke,  $\beta_0$  – Pūlio-Frenkelio (Poole – Frenkel) koeficientas,  $T_0$  – judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio “paslinktoji” Arenijaus temperatūra,  $\mu_0$  –

judris, kai temperatūra  $T_0$ ,  $k_B$  – Bolcmano konstanta. Šis modelis parodo, kad judrio logaritmas priklauso tiesiškai nuo elektrinio lauko stiprio, tačiau neatskleidžia priklausomybės nuo medžiagos netvarkos.

Netvarkių medžiagų formalizmą aprašė Besleris (Bässler) ir bendradarbiai. Jis dažnai naudojamas aprašant judrio priklausomybę nuo temperatūros ir elektrinio lauko stiprio netvarkiose organinėse medžiagose. Šis modelis remiasi tuo, kad aktyvacijos energija netvarkiose organinėse medžiagose priklauso nuo lokalių būsenų energijos fliktuacijos. Remiantis tuo, kad sąveika tarp būsenų yra silpna, šuolių tikimybei  $D_{ij}$  aprašyti kambario temperatūroje tinka Millerio - Abrahamso formulė, kuri buvo išvesta žemoms temperatūroms [18]

$$D_{ij}(\epsilon_i, \epsilon_j, r_l) = c_0 \exp(-2 r_l l_s) \begin{cases} \exp\left(-\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{kT}\right), & \text{kai } \epsilon_j > \epsilon_i \\ 1, & \text{kai } \epsilon_j < \epsilon_i \end{cases}, \quad (1.2)$$

čia  $\epsilon_i$  – užimtos būsenos energija,  $\epsilon_j$  – neužimtos būsenos energija,  $r_l$  – atvirkštinis krūvininko lokalizacijos radiusas,  $c_0$  – normavimo daugiklis,  $l_s$  – vidutinis šuolio atstumas. Pirmasis eksponentinis narys atitinka elektrono, esančio būsenoje  $i$ , banginės funkcijos gesimą. Remiantis (1.2) formule krūvininko šuolis į didesnę energiją turinčią būseną galimas tik termiškai jį sužadinus. Šuolis į mažesnę energiją turinčią būseną yra visada galimas, o energijos skirtumas perduodamas fononams. Todėl judris ir pusiausvyros energija  $\langle \epsilon_\infty \rangle$  turi priklausyti nuo elektrinio lauko.

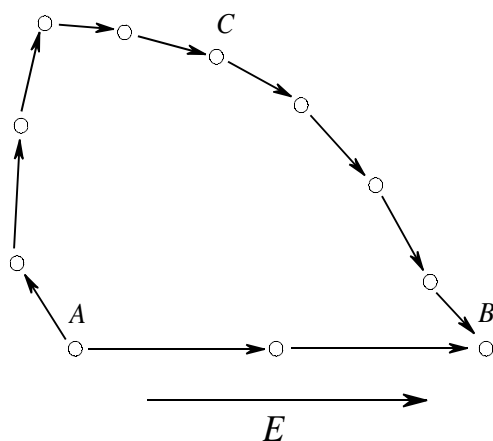
Remiantis skaitmeniniais Monte Carlo modeliavimu buvo išvesta tokia judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko ir temperatūros [13]:

$$\mu(T, E) = \mu_0 \exp\left[-\frac{2}{3} \left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2\right] \exp\left\{C \left[\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - \Sigma^2\right] E^{\frac{1}{2}}\right\}, \quad (1.3)$$

čia  $\frac{\sigma}{kT}$  – energetinės netvarkos parametras,  $\Sigma$  – pozicinės netvarkos parametras,  $\mu_0$  – krūvininkų judris, kai nėra energetinės netvarkos,  $C$  – konstanta. Remiantis šia

išraiška judris didėja didinant elektrinį lauką, kai  $\frac{\sigma}{kT} > \Sigma$ , ir mažėja, kai

$\frac{\sigma}{kT} < \Sigma$ . Judrio mažėjimas nuo elektrinio lauko rodo, kad pozicinė netvarka yra didesnė už energetinę netvarką, todėl esant silpniems elektriniams laukams krūvininkams lengviau šokti mažu atstumu prieš elektrinį lauką (A - C - B) nei didelį atstumą pagal elektrinį lauką (A - B) (žr. 6 pav.).



6 pav. Pozicinės netvarkos įtaka krūvininkų judėjimui silpname elektriniame lauke.

Ši šuolinio krūvininkų pernašos teorija dažnai naudojama aiškinant krūvininkų judrio priklausomybes nuo temperatūros ir elektrinio lauko. Eksperimentiniai rezultatai gerai atitinka teorinį modelį ir leidžia įvertinti organinių netvarkių medžiagų energetinės ir pozicinės netvarkos parametrus [19].

### 1.3 Rekombinacijos mechanizmai

Rekombinuojant skylutei ir elektronui išsiskiria energija. Ši energija gali būti perduota fotonui arba fononui. Jeigu rekombinuojant sukuriama fotonas, tokia rekombinacija vadinama spinduline, o jeigu fononas – nespinduline. Neorganinėse medžiagose yra keletas galimų spindulinių ir nespindulinių rekombinacijos mechanizmų, tačiau organinėse medžiagose dažniausiai stebima Lanževano rekombinacija (Langevin recombination) [20].

Jeigu skirtingo ženklo krūvininkai yra statiškai nepriklausomi vienas nuo kito, tai jų rekombinacija yra atsitiktinis procesas, ir jo eigą aprašo bimolekulinė kinetika [21]. Remiantis šia teorija, krūvininko dreifo atstumas turi būti mažesnis už atstumą, kai krūvininkai pagauna vienas kitą. Šios sąlygos išpildomos siaurajuosčiuose puslaidininkuose, kuriuose dreifinis judris neviršija  $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Tokiose medžiagose šuolio atstumas yra mažesnis už Kulono radiusą

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 kT} \quad (1.4)$$

Čia  $e$  – elektrono krūvis,  $\epsilon_0$  – dielektrinė skvarba, ir  $k$  – Bolcmano konstanta. Kadangi krūvis greitai termalizuojasi, tai rekombinaciją galima aprašyti kaip dviejų krūvininkų, veikiamų kuloninio lauko, dreifą. Tarkime skylutės nejuda, o juda tik elektronai suminiu dreifiniu judriu

$$\mu_\tau = \mu_e + \mu_h \quad (1.5)$$

Tada atstumu  $r_c$  vidutinis elektronų srovės tankis  $j$ , pritraukiamas skylių

$$j = ne\mu_\tau F = ne\mu_\tau \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_c^2} \quad (1.6)$$

kur  $n$  – elektronų tankis. Sferos paviršiaus plotas su spinduliu  $r_c$  yra  $4\pi r_c^2$ , tada pilna elektronų srovė, įtekanti į šią sferą, yra lygi

$$j = \frac{n_e \mu_\tau e^2}{\epsilon \epsilon_0} . \quad (1.7)$$

Visas krūvis, pernešamas srovės (1.7), rekombinuoja su nejudriomis skylutėmis, kurių rekombinacijos greitis –  $B_L n_e e$ , kur  $B_L$  – kvadratinės Lanževano rekombinacijos koeficientas. Tada gaunama išraiška

$$B_L n_e e = \frac{n_e \mu_\tau e^2}{\epsilon \epsilon_0} . \quad (1.8)$$

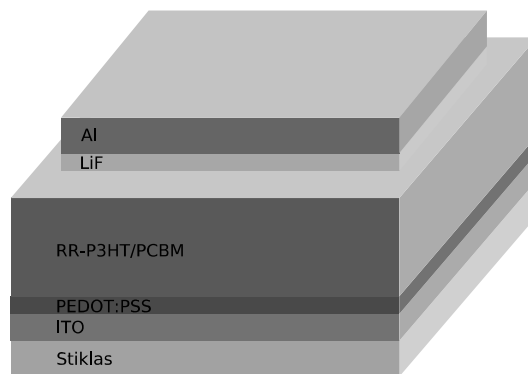
Gautą (1.8) formulę suprastinam ir įrašom judrio išraišką (1.5), tada kvadratinės rekombinacijos Lanževano koeficientas yra

$$B_L = \frac{e(\mu_e + \mu_h)}{\epsilon \epsilon_0} . \quad (1.9)$$

Tačiau ne visose medžiagose stebima Lanževano kvadratinė rekombinacija, kai kuriose medžiagose ji yra sumažėjusi [22] dėl molekulių tarpusavio išsidėstymo [23].

## 1.4 Organiniai saulės elementai

Organinio saulės elemento sandara pavaizduota 7 paveiksle. Jis sudarytas iš stiklinio skaidraus padėklo, ant kurio vakuuminiu būdu užgarintas laidus indžio alavo oksidas (ITO), organinių medžiagų heterosandūros ir viršutinio aliuminio elektrodo. Organinis sluoksnis gali būti sudarytas iš vieno [24] ar dviejų organinių puslaidininkių sluoksnių [25] arba jų mišinio tūrinės heterosandūros [26].

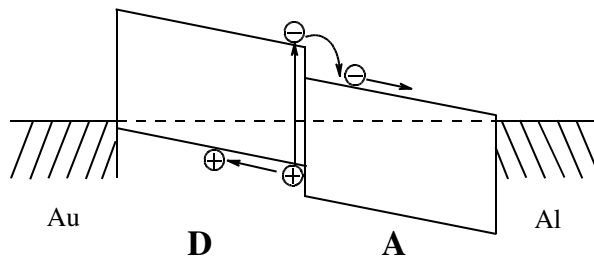


7 pav. Tipinė organinio saulės elemento sandara.

Saulės elementuose, kuriuose organinė medžiaga buvo užgarinta tarp dviejų metalų su skirtingais išlaisvinimo darbais, efektyvumas buvo nedidelis, nes tik prie vieno iš elektrodų susiformuoja Šotkio barjeras, ir susidaro nuskurdintas sluoksnis, kuris padeda fotogeneruotiems eksitonams disocijuoti [24]. Kadangi daugumai organinių medžiagų eksitono difuzijos atstumas yra apie 20 nm, todėl tik mažesniu nei 20 nm atstumu nuo nuskurdinto sluoksnio fotogeneruoti eksitonai disocijuoja ir turi įtaką fotosrovei, o likusieji eksitonai rekombinuoja ir įtakos fotosrovei neturi.

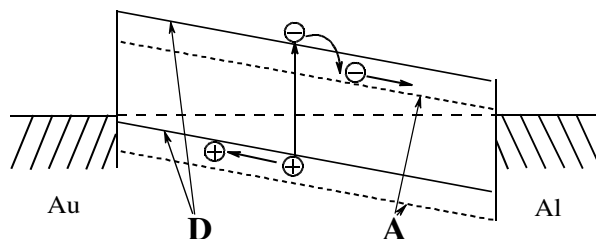
Saulės elementų, sudarytų iš dviejų skirtingų medžiagų sluoksnių, efektyvumas yra didesnis (žr. 8 pav.). Juose naudojamos donorinės ir akceptorinės organinės medžiagos [25]. Ant akceptorinės medžiagos (*A*) užgarinama arba išliejama donorinė medžiaga (*D*), o išoriniai elektrodai parenkami taip, kad prie donorinės medžiagos esančio elektrodo išlaisvinimo darbas būtų artimas donorinės medžiagos HOMO lygmeniui, o prie akceptorinės medžiagos – LUMO lygmeniui. Taip parinkus elektrodus padidinamas atitinkamų krūvininkų išėjimo efektyvumas. Dėl medžiagų jonizacinio potencialo skirtumo tarp donorinės ir akceptorinės medžiagos susidaro

sritis, kurioje elektrinis laukas šuoliškai pakinta. Jeigu fotonas sugeriamas donorinėje medžiagoje, elektronas sužadinas iš HOMO į LUMO ir jeigu šalia yra akceptorinės medžiagos molekulė, tai elektronas gali peršokti į akceptoriaus LUMO, kuri energetiškai yra palankesnė elektronui, o energijų skirtumas gali būti panaudotas eksitono ryšiui nutraukti. Tokios *D - A* struktūros privalumas yra tas, kad skylutės ir elektronai keliauja skirtingomis medžiagomis ir dėl to rekombinacija gerokai sumažinta. Tokių saulės elementų efektyvumas yra didesnis lyginant su vienasluoksne struktūra. Dvisluoksnių vario ftalocianino ir  $C_{60}$  saulės elementų efektyvumas siekia 3,6 %.



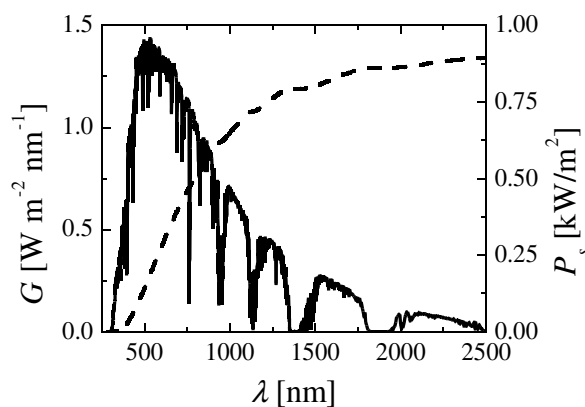
8 pav. Dvisluoksnių saulės elemento sandaros schema trumpo jungimo atveju. Eksitonai gali disocijuoti tik ploname sluoksnyje prie *D* ir *A* sandūros.

Siekiant padidinti heterosandūros efektyvumą, buvo padaryti saulės elementai su tūrine heterosandūra, kurioje donorinės ir akceptorinės medžiagų mišinys yra visame tūryje [26]. Tūrinėje heterosandūroje sukurtas eksitonai būna nutolę netoliau nei per eksitono difuzijos nuotolį bet kuriame tūrio taške. Tokio saulės elemento struktūrinė schema trumpo jungimo atveju pavaizduota 9 paveiksle. Tūrinės heterosandūros saulės elementų veikimo principas toks pat kaip ir dvisluoksnių saulės elemento, tik heterosandūros plotas yra žymiai didesnis. Heterosandūrai pasiskirsčius visame tūryje nuostoliai dėl mažo eksitonų difuzijos nuotolio yra maži, nes visi eksitonai per savo gyvavimo trukmę spėja suskilti į laisvus elektronus ir skylutes. Be to persipynusios donorinės ir akceptorinės medžiagos sudaro skirtingus kelius elektronų ir skylučių pernešimui iki elektrodų. Šiuose saulės elementuose stebima sumažinta rekombinacija ir padidėjęs efektyvumas. Saulės elementuose su RR-P3HT / PCBM tūrine heterosandūra gautas 5 % efektyvumas.



9 pav. Saulės elemento su tūrine heterosandūra struktūrinė schema trumpo jungimo atveju. Donorinė ir akceptorinė medžiaga sumaišyta visame tūryje, todėl eksitonai gali disocijuoti bet kuriame tūrio taške.

Prie dvisluoksnių saulės elementų dar reikėtų paminėti saulės elementus sudarytus iš titano oksido, organinių dažų ir elektrolito tirpalo [27]. Šiuose saulės elementuose titano oksido sluoksnis padengtas organiniais dažais, kurie gerai sugeria šviesą ir efektyviai išskiria elektroną ir skylutę. Elektronas perduodamas titano oksidui, o skylutė elektrolitui. Dėl difuzijos abiejų ženklų krūvininkai keliauja link priešingų elektrodų. Šiuose saulės elementuose gautas didesnis nei 15 % efektyvumas, tačiau dėl naudojamo skysto elektrolito jų panaudojimas ribotas.

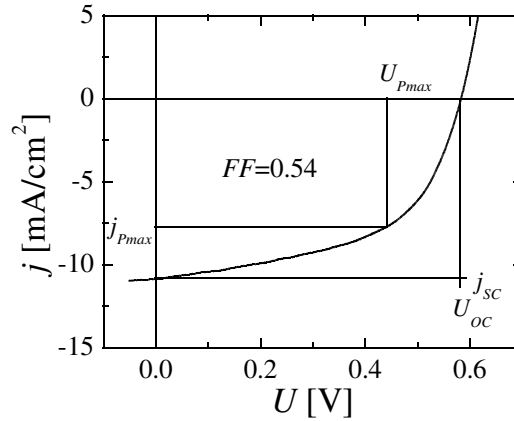


10 pav. Saulės spektras ir spinduliuotės energijos srauto tankis jūros lygyje.

Energijos kiekis, išgaunamas saulės elementais, labai priklauso nuo šviesos srauto. Priklausomai nuo geografinės padėties ir krintančios šviesos kampo šis srautas



gali kisti. Siekiant standartizuoti saulės elementų efektyvumo matavimus buvo priimtas standartas AM1.5. Vadovaujantis šiuo standartu saulės elementas turi būti matuojamas 25°C aplinkos temperatūroje, kai į jį krinta 1000 Wm<sup>-2</sup> spinduliuotės energijos srauto tankis  $P_s$ , kurios spektras yra artimas saulės šviesos spektrui jūros lygyje (10 pav.) [28].



11 pav. Saulės elemento su tūrine heterosandūra (RR-P3HT / PCBM) voltamperinė charakteristika [29].

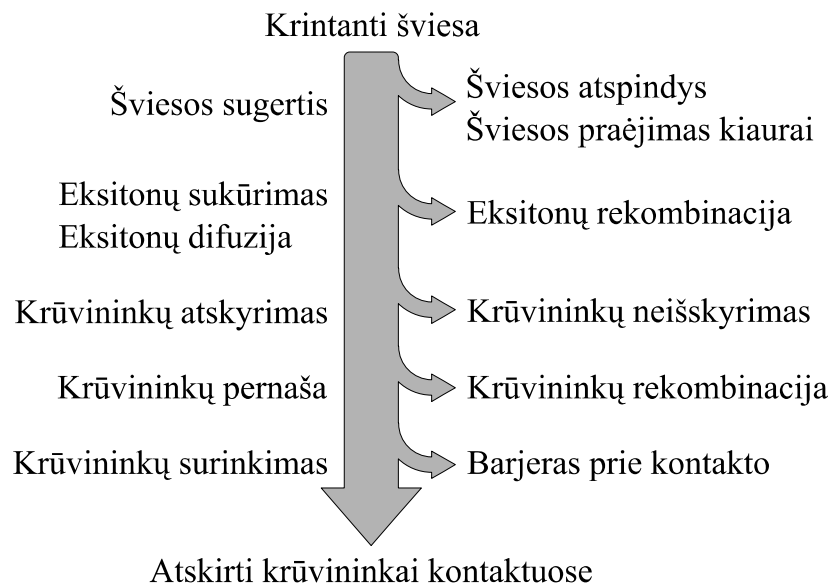
Saulės elemento efektyvumas  $\eta$  yra gautos galios  $P_{OUT}$  ir apšvitos galios  $P_{IN}$ , kurios spektras atitinka AM1.5 standartą, santykis [30]

$$\eta = \frac{P_{OUT}}{P_{IN}} \quad (1.10)$$

Eksperimente bandinys apšviečiamas AM1.5 standartą atitinkančia spinduliuote ir keičiant apkrovą išmatuojama voltamperinė charakteristika ketvirtam ketvirtyje (11 pav.). Iš gautos charakteristikos randama įtampa  $U_{Pmax}$  ir srovė  $J_{Pmax}$ , kai gaunama didžiausia galia. Dažnai saulės elementų efektyvumas išreiškiamas naudojant atviros grandinės įtampą  $U_{OC}$ , trumpo jungimo srovę  $J_{SC}$  ir užpildos faktorių (filling factor  $FF$ ), kuris parodo kiek  $U_{Pmax}$  ir  $J_{Pmax}$  sandauga mažesnė už  $U_{OC}$  ir  $J_{SC}$  sandaugą. Tada saulės elemento efektyvumą galima išreikšti iš voltamperinės charakteristikos gautais parametrais

$$\eta = \frac{J_{Pmax} \times U_{Pmax}}{P_{IN}} = \frac{FF \times J_{SC} \times U_{OC}}{P_{IN}} \quad (1.11)$$

$\eta$ ,  $FF$ ,  $J_{SC}$ ,  $U_{OC}$ ,  $J_{Pmax}$  ir  $U_{Pmax}$  yra išoriniai saulės elemento parametrai, tačiau jie neatspindi visų fizikinių reiškinių, vykstančių saulės elemente. 12 paveiksle pavaizduoti fizikiniai procesai, vykstantys organiniame saulės elemente, ir nuostoliai, kurie sumažina efektyvumą keičiant šviesą į elektros energiją.



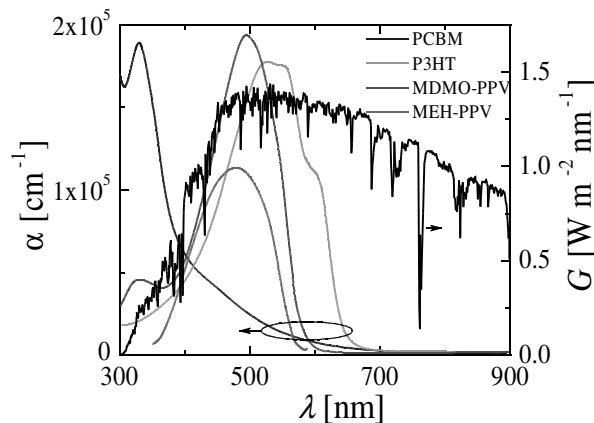
12 pav. Fizikiniai procesai, vykstantys organiniame saulės elemente, keičiant šviesą į elektros energiją ir nuostoliai, ribojantys saulės elemento efektyvumą.

Saulės šviesa, krintanti į saulės elementą, praeina per stiklo padėklą ir skaidrą ITO elektrodą. Dalis spindulių atsispindi nuo stiklo paviršiaus, kita dalis sugeriama stiklo (pvz., tolimas UV) ir ITO. Likusieji saulės spinduliai papuola į organinį sluoksnį. Saulės spektras ir organinių medžiagų sugerties spektrai pavaizduoti 13 paveiksle [6][31]. Kaip matome, organinis sluoksnis sugeria tik dalį matomos šviesos, kuri sudaro mažiau nei pusę krintančios į žemę saulės energijos (10 pav.). Siekiant padidinti saulės elementų efektyvumą reikia naudoti medžiagas, kurių sugerties spektras kuo platesnis. Be to, saulės elemento aktyviosios medžiagos storis turi būti pakankamas, kad visa krintanti šviesa būtų efektyviai sugerta. Organinės medžiagos

nepasižymi labai dideliu krūvininkų judriu (geriausiose medžiagose jis siekia  $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), todėl saulės elemento storis  $d$  neturėtų viršyti atstumo, kurį krūvininkai vidinio elektrinio lauko veikiami gali prabėgti nerekombinavę

$$d < E \mu \tau \quad . \quad (1.12)$$

Čia  $\tau$  – krūvininkų gyvavimo trukmė.



13 pav. Saulės spektras ir organinių medžiagų sugerties spektrai

Naudojant polimero ir fullereno mišinius kiekvienas fotonas sukuria eksitoną [32]. Elektronas ir skylutė nėra laisvi, juos laiko eksitono ryšio energija. Todėl eksitonas, veikiamas difuzijos, chaotiškai juda. Eksitonas rekombinuoja, jeigu per eksitono gyvavimo trukmę jis nepasiekia srities, kurioje būtų suskaldytas į laisvą elektroną ir skylutę. Kambario temperatūroje eksitono difuzijos nuotolis yra apie 20 nm. Tačiau net ir pasiekęs heterosandūrą, eksitonas gali būti nesuskaldytas į laisvus krūvininkus dėl nepakankamo energijų skirtumo polimero ir fullereno sandūroje. Remiantis eksperimentiniais rezultatais nustatyta, kad šis skirtumas turėtų būti 0,3 eV [9].

Laisvieji krūvininkai, veikiami vidinio elektrinio lauko, juda link elektrodų. Todėl svarbu, kad krūvininkai spėtų nueiti iki elektrodo nerekombinavę. Siekiant sumažinti krūvininkų rekombinaciją medžiagos parenkamos taip, kad skirtingo

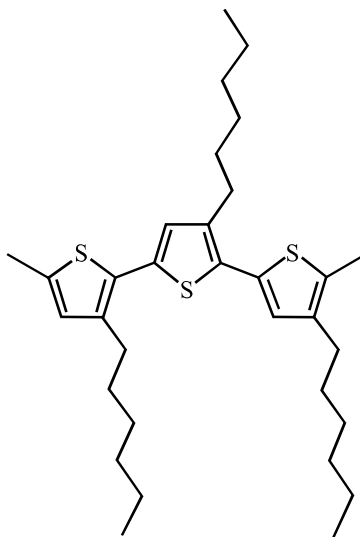
ženklų krūvininkai judėtų skirtingomis medžiagomis. Galiausiai, svarbu parinkti elektrodo medžiagas, kurios sudarytų ominių kontaktus su organine medžiaga ir nesudarytų barjero krūvininkams išeiti.

Kaip matome, medžiagos, naudojamos organinių saulės elementų gamybai, turi būti parenkamos atsižvelgiant į jų sugertį, lygmenų energetinį pasiskirstymą ir krūvininkų judrį.

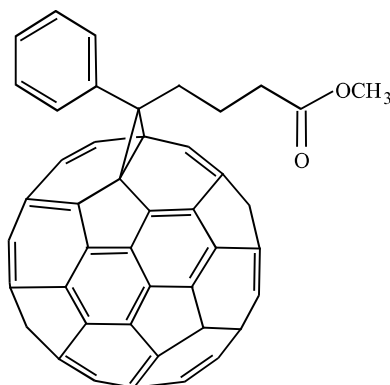
## 2 Bandiniai

Tyrimuose naudoti organiniai saulės elementai su tūrine heterosandūra bei saulės elementai su titano oksido ir polimero sandūra.

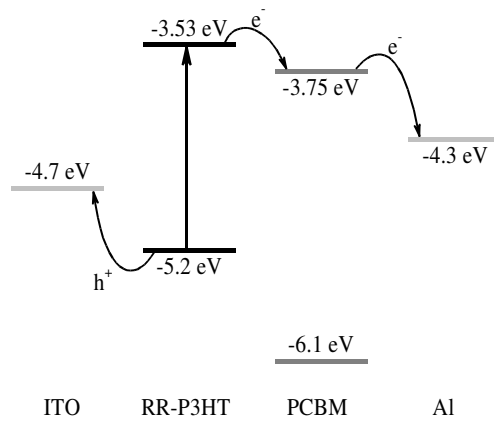
Saulės elementai su tūrine heterosandūra buvo pagaminti „Konarka Austria Forschungs und Entwicklungs GmbH“. Jų sandara pavaizduota 7 paveiksle. Šiuose saulės elementuose aktyvūs sluoksnis pagamintas iš regio reguliaraus poli (3-heksil tiofeno) (RR-P3HT) (14 pav.) ir 1-(3-metoksi karbonil) propil-1 fenil [6,6]-metano fulereno (PCBM) (15 pav.) mišinio. Tokio saulės elemento energetinė schema pavaizduota 16 paveiksle, o jų sugerties spektrai 13 paveiksle.



14 pav. Regio reguliarius poli (3-heksil tiofenas).



15 pav. 1-(3-metoksi karbonil) propil-1 fenil [6,6]-metano fulerenas.



16 pav. Saulės elemento su RR-P3HT / PCBM heterosandūra energetinė schema [33]

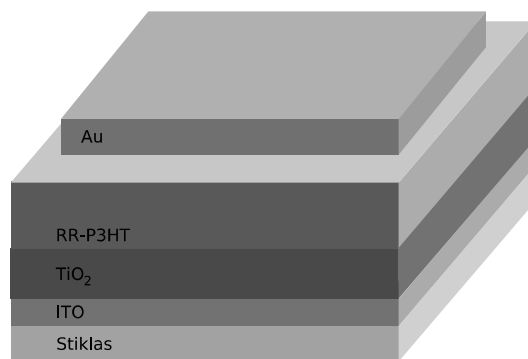
Bandinio gamybos metu stiklo padėklas, dalinai padengtas laidžiu indžio alavo oksidu, valomas ultragarsinėje vonelėje vandenyje, acetone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), izopropanolyje ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ), praskalaujamas etilo alkoholyje ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ir valomas deguonies plazma. Padėklą plaunant vandenyje ir tirpikliuose nuplaunamos visos prie paviršiaus prilipusios dulkės ir nešvarumai, o valant padėklus deguonies plazma sudeginami likę tirpiklių likučiai ir padidinamas ITO jonizacinis potencialas [34]. Besisukančio stalelio metodu paruoštas padėklas padengiamas skylutėms laidžiu ir elektronus blokuojančiu 100 nm storio PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)) sluoksniu. Bandiniui leidžiama išdžiūti ore kambario temperatūroje. Paskui bandinys atkaitinamas 125°C temperatūroje apie 15 min ir perkeliamas į inertinę azoto atmosferą. Dėl padidėjusio jonizacinio potencialo ir PEDOT:PSS sluoksnio padidėja trumpojo jungimo srovė, nes pagerėja skylių injekcija į ITO [35][36].

Inertinėje atmosferoje paruošiamas RR-P3HT / PCBM tirpalas. Polimero ir fullereno masės santykis buvo 1 su 1 arba 1 su 2 siekiant padidinti vidinį kvantinį efektyvumą (IQE) [37]. Tirpikliai buvo 1,2 - dichlorobenzenas ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ) arba chloroformas ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Dichlorobenzeno virimo temperatūra – 180,5°C, o chloroformo – 61,2°C. Dėl žemos virimo temperatūrų chloroformas iš tirpalo išgaruoja žymiai greičiau. Dėl to molekulės nespėja „tvarkingai“ išsidėstyti [38], o iš dichlorobenzeno - spėja. Todėl bandinius, padarytus iš chloroformo tirpalo, būtina

atkaitinti siekiant padidinti saulės elemento efektyvumą [39][40][41]. Daktaro peilio (doctor blade) metodu paruoštas padėklas padengiamas tirpalu, t.y., ant padėklo užlašinamas tirpalas ir lygiagrečiu paviršiui peiliu nubraukiamas tirpalo perteklius. Keičiant atstumą tarp padėklo ir peilio keičiamas bandinio storis. Bandinys išdžiovinamas kambario temperatūroje ir atkaitinamas 125°C temperatūroje apie 15 min. Šio atkaitinimo metu išgarinamas likęs tirpiklis ir pakeičiamas bandinio molekulių išsidėstymas. RR-P3HT molekulės išsidėsto lygiagrečiai viena kitai [23] [42], dėl to padidėja krūvininkų dreifinis judris, ir sumažėja krūvininkų rekombinacija [22].

Terminio garinimo būdu užgarinamas 1 nm storio ličio fluorida (LiF) sluoksnis. Šis plonas izoliatoriaus sluoksnis blokuoja skylutes, o elektronai per jį tuneliuoja. Uždedama kaukė ir užgarinamas 100 nm storio aliuminio (Al) sluoksnis. Gautas saulės elementas inertinėje atmosferoje užsandarinamas.

Saulės elementus su titano oksido ir polimero sandūra pagaminau pats universitete Åbo Akademi, Suomijoje. Šių saulės elementų sandara pavaizduota 17 paveiksle. Šiuose saulės elementuose aktyvusis sluoksnis pagamintas iš titano oksido ir regio reguliaraus poli (3-heksil tiofeno) (RR-P3HT) (14 pav.) sandūros.



17 pav. Saulės elemento su titano oksido ir polimero sandūra sandara.

Stiklinis bandinio padėklas paruošimas taip pat kaip ir gaminant RR-P3HT / PCBM bandinius. Titano oksido gavimui buvo naudojamas titano druskos tirpalas. Siekiant gauti porėtą ar plokščią  $\text{TiO}_2$  paviršių buvo pridedama papildomų priedų. Paruoštas stiklo padėklas ir titano druskos tirpalas patalpinamas į kontroliuojamo drėgnumo kamerą. Padėklas panardinamas tirpalą, iš lėto vertikaliai

ištraukiamas ir išdžiovinamas. Išimamas iš kameros ir atkaitinamas ore 450°C temperatūroje 15 min. Padėklas su TiO<sub>2</sub> sluoksniu perkeliamas į azoto atmosferą. Ant paviršiaus, besisukančio stalelio metodu, liejamas  $d \approx 0,4 \mu\text{m}$  RR-P3HT sluoksnis. Bandinys išdžiovinamas kambario temperatūroje, atkaitinamas 125°C temperatūroje apie 15 min. ir terminio garinimo būdu užgarinamas 30 nm storio viršutinis aukso (Au) elektrodas. Gautas saulės elementas inertinėje atmosferoje užsandarinamas.



### 3 Dvigubos injekcijos kinetikų skaitmeninis modeliavimas

Tarkime turime bandinį, kurio storis  $d$ , plokštumoje  $x = 0$  yra elektronus injektuojantis elektrodas, plokštumoje  $x = d$  yra skylutes injektuojantis elektrodas, o elektronų dreifinis judris yra didesnis už skylių dreifinį judrį. Prie elektrodų prijungiama įtampa laidžiąja kryptimi, ir srovė neribojama jokios išorinės apkrovos varžos. Bendru atveju elektrinio lauko stipris priklauso nuo koordinatės  $x$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{Q}{\epsilon \epsilon_0} = \frac{e(p-n)}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (3.1)$$

čia  $n$  – elektronų tankis,  $p$  – skylių tankis. Tekanti per bandinį srovė

$$j = e \mu_n n E + e \mu_p p E, \quad (3.2)$$

čia  $\mu_n$  – elektronų dreifinis judris,  $\mu_p$  – skylių dreifinis judris, neatsižvelgiama į krūvininkų difuziją ir į slinkties srovę. Kadangi elektrinis laukas ir krūvininkų tankiai priklauso nuo koordinatės, srovės išraiška gauna tokį pavidalą:

$$j = \frac{1}{d} e \left( \mu_n \int_0^d n(x) E(x) dx + \mu_p \int_0^d p(x) E(x) dx \right). \quad (3.3)$$

Mūsų atveju tariam, kad tiesinės rekombinacijos nėra, o yra tik kvadratinė, tada krūvininkų kitimą užrašome

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = -Bnp, \quad (3.4)$$

čia  $B$  – kvadratinės rekombinacijos koeficientas. Integruojant elektrinį lauką per visą bandinio storį turime gauti įtampą, kuri prijungta prie bandinio elektrodų

$$\int_0^d E dx = U \quad , \quad (3.5)$$

o elektrinis laukas prie pat elektrodų lygus nuliui

$$E(0) = E(d) = 0 \quad . \quad (3.6)$$

Skaitmeniškai modeliuojant fizikinius reiškinius patogiau turėti bedimencinius dydžius, todėl bedimencinį elektrinio lauko stiprį  $E'$  išreikšime

$$E' = \frac{d}{U} E \quad . \quad (3.7)$$

Bedimencinis laikas  $t'$  gaunamas laiką  $t$  normuojant į mažo krūvio lėkio trukmę  $t_{lr}$

$$t' = \frac{t}{t_{lr}} = \frac{t \mu_n U}{d^2} \quad . \quad (3.8)$$

Koordinatė  $x$  normuojama į bandinio storį

$$x' = \frac{x}{d} \quad . \quad (3.9)$$

Krūvis  $Q$  normuojamas į elektroduose sukauptą krūvį  $CU$ , tada elektronų ir skylių tankis išreiškiamas

$$\begin{aligned} n' &= \frac{e n d}{C U} = \frac{e n d^2}{\epsilon \epsilon_0 U} \\ p' &= \frac{e p d}{C U} = \frac{e p d^2}{\epsilon \epsilon_0 U} \end{aligned} \quad . \quad (3.10)$$

Pasinaudoję (3.5) ir bedimencinėmis išraiškomis gaunam elektrinio lauko stiprio integralo per visą bandinį tokią išraišką

$$\int_0^1 E'(x') dx' = 1 \quad , \quad (3.11)$$

o elektrinis lauko stipris prie elektrodų

$$E'(0) = E'(1) = 0 \quad . \quad (3.12)$$

Kvadratinės krūvininkų rekombinacijos koeficientas normuojamas į Lanževano rekombinacijos koeficientą (1.9)

$$B' = \frac{B}{B_L} \quad . \quad (3.13)$$

Dabar galima rasti likusias išraiškas bedimenciniais dydžiais.

$$\frac{dE'}{dx'} = p' - n' \quad . \quad (3.14)$$

Srovę  $j$  normuojame į erdvinio krūvio ribotą srovę  $j_{EKRS}$ . Taigi erdvinio krūvio ribotos srovės atveju krūvis  $CU$  turėtų praeiti per visą bandinį per laiko tarpą  $t_{tr}$ . Tariam, kad mūsų bandinio elektrodo plotas yra vienetinis, tada, pasinaudojus plokščio kondensatoriaus talpos išraiška ir išsireiškus lėkio trukmę per greitesniųjų krūvininkų judrį, gaunam erdvinio krūvio ribotą srovę

$$j_{EKRS} \approx \frac{CU}{t_{tr}} = \frac{\epsilon \epsilon_0 U^2 \mu_n}{d^3} \quad . \quad (3.15)$$

Pasinaudoję srovės išraiška (3.3), erdvinio krūvio ribotos srovės išraiška (3.15) ir pakeitę krūvininkų tankį  $n$  ir  $p$  į  $n'$  ir  $p'$  gaunam normuotą srovę

$$j' = \frac{j}{j_{EKRS}} = \int_0^1 n' E' dx' + b \int_0^1 p' E' dx' \quad , \quad (3.16)$$

čia  $b = \frac{\mu_p}{\mu_n}$  skylių ir elektronų judrių santykis.

Dabar galima užrašyti krūvininkų kitimą (3.4) bedimenciniais dydžiais

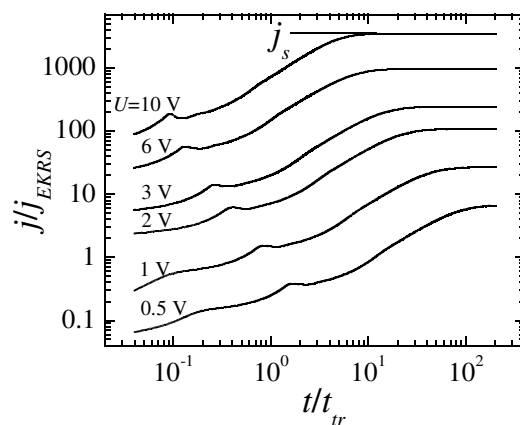
$$\frac{dn'}{dt'} = \frac{dp'}{dt'} = -B'n'p'(1+b) \quad (3.17)$$

Siekiant įvertinti krūvininkų prilipimo įtaką srovės kinetikoms, skaičiavimuose naudojamas elektronų ir skylių prilipimo lygmenų tankis, kurį išreiškiam panašiai kaip ir bedimencinį krūvininkų tankį

$$\begin{aligned} n'_p &= \frac{en_p d}{CU} = \frac{en_p d^2}{\epsilon \epsilon_0 U} \\ p'_p &= \frac{ep_p d}{CU} = \frac{ep_p d^2}{\epsilon \epsilon_0 U} \end{aligned} \quad (3.18)$$

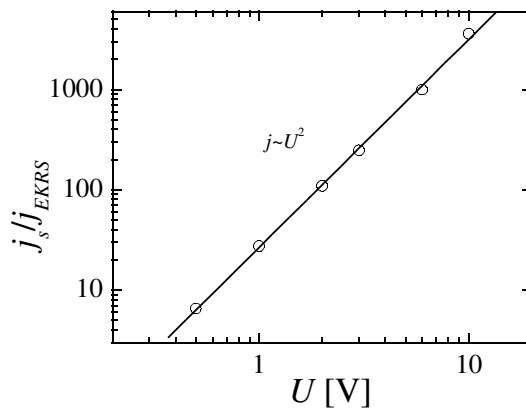
čia  $n_p$  – elektronų prilipimo lygmenų tankis,  $p_p$  – skylių prilipimo lygmenų tankis.

Remiantis formulėmis (3.11), (3.14) (3.16) ir (3.17) galime skaitmeniškai suskaičiuoti srovės kinetikas.



18 pav. Skaitmeniškai suskaičiuotos srovės kinetikos esant skirtingoms įtampoms, kai  $B/B_L = 0,001$  ir  $\mu_p/\mu_n = 0,1$ .

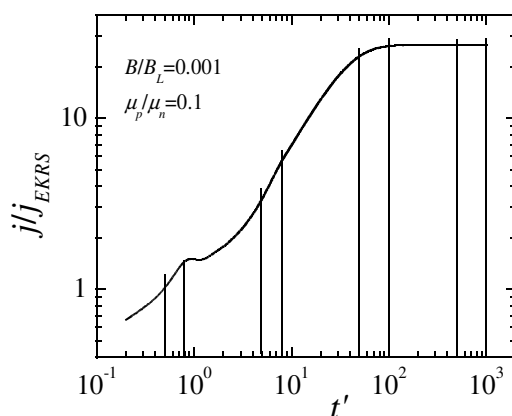
Esant dvigubai injekcijai į izoliatorių stacionari srovė turi būti proporcinga įtampos kvadratui ( $j \sim U^2$ ) [43]. Tuo tikslu suskaičiuoju srovės kinetikas, esant skirtingoms įtampoms vertėms (18 pav.). Judrių santykio ir kvadratinės rekombinacijos koeficiento vertės yra būdingos organinių saulės elementų vertės, gautoms iš kitų matavimų. Iš srovės kinetikų randame stacionarios srovės  $j_s$  vertes. Voltamperinė charakteristika, gauta iš stacionarios srovės verčių, pavaizduota 19 paveiksle. Iš čia matome, kad srovė  $j$  yra proporcinga pridėtos prie bandinio įtampos kvadratui  $U^2$ . Šie rezultatai sutampa su teoriniais izoliatorinių medžiagų skaičiavimais [43].



19 pav. Voltamperinė charakteristika, gauta iš skaitmeniškai suskaičiuotų srovės kinetikų soties srovės verčių  $j_s$ , kai  $B / B_L = 0,001$  ir  $\mu_p / \mu_n = 0,1$ .

Siekiant geriau suprasti voltamperinės charakteristikos kitimo priežastis, reikia išsiaiškinti, kaip elektrinio lauko stipris ir krūvininkų tankiai pasiskirsto bandinyje skirtingais laiko tarpais. Srovės kinetikoje (20 pav.) galime pastebėti tris skirtingas zonas. Pirmoji – srovės kilimas, antroji – srovės maksimumas, trečioji – tolimesnis srovės kilimas ir ketvirtoji – srovės išsotinimas. Pažiūrėkime, kaip kinta elektrinio lauko stipris ir krūvininkų tankis prijungus įtampą laidžiaja kryptimi. Pradiniu laiko momentu elektrinis laukas pastovus visame bandinyje  $E'(x') = 1$ , tik prie pat elektrodo jis lygus nuliui  $E'(0) = E'(1) = 0$ , o krūvininkų bandinyje nėra. Veikiami elektrinio lauko elektronai ir skylutės pradeda judėti, mūsų atveju elektronai

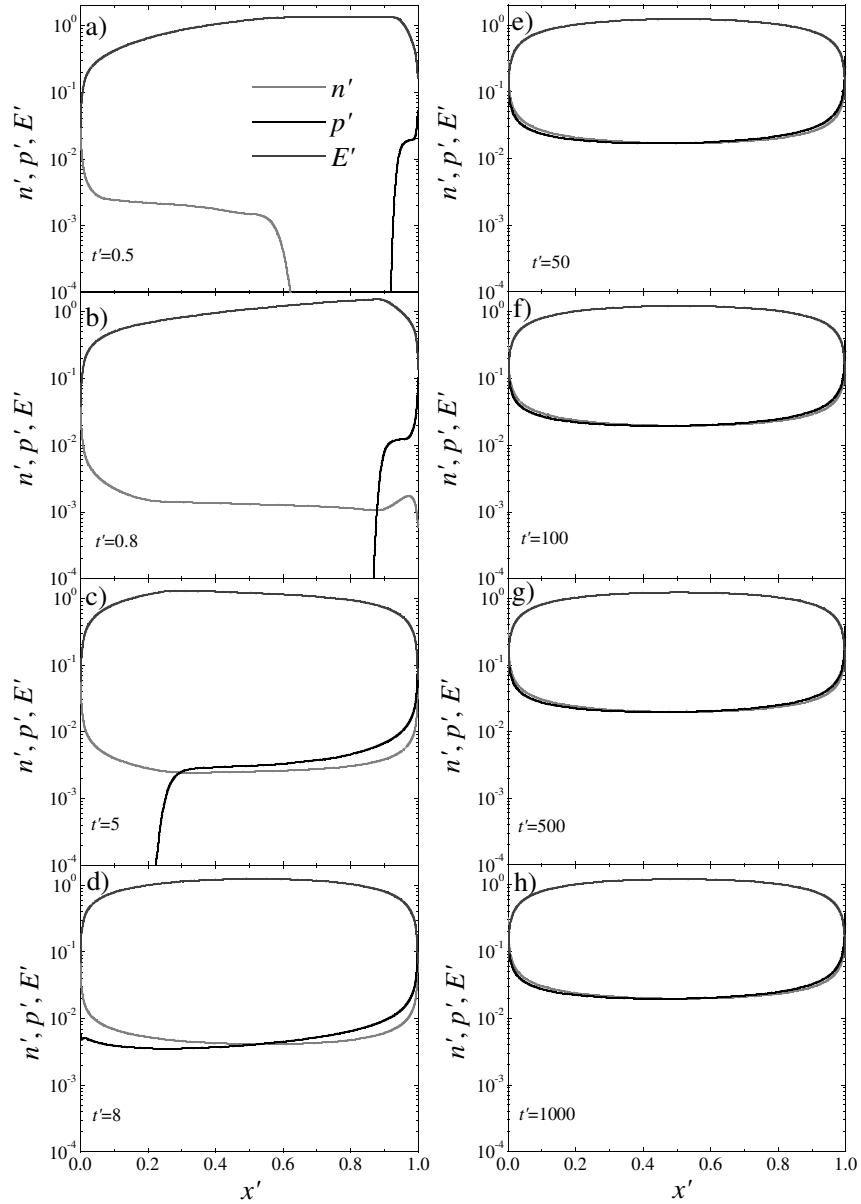
juda per bandinį iš kairės į dešinę, o skylutės iš dešinės į kairę. Srovės kinetikoje stebimas didėjimas, jis yra sąlygotas greitesnių krūvininkų. Dėl judrių skirtumų elektronų ir skylių tankiai bandinyje pasiskirsto nevienodai, perskirstydami elektrinį lauką (21 a pav.). Vėliau krūvininkai susitinka ir prasilenkia erdvėje. Jiems susitikus prasideda krūvininkų rekombinacija. Laiko momentu  $t' \cong 0,8$  elektronai pasiekia priešpriešinį elektrodą (21 b pav.), tada srovės kinetikoje matome maksimumą. Greitesniesiems krūvininkams pasiekus priešpriešinį elektrodą srovės didėjimą lemia lėtesnieji krūvininkai (21 c pav.), o didžiausias srovės pokytis yra lėtesniesiems krūvininkams pasiekus priešpriešinį elektrodą (21 d pav.). Lėtesniesiems krūvininkams pasiekus priešpriešinį elektrodą, srovės didėjimas sulėtėja, prasideda krūvininkų akumuliacija bandinyje (21 e pav.). Dabar krūvininkų tankio pasiskirstymas bandinyje mažai kinta, didėja tik krūvininkų tankis (21 f pav.). Didėjant krūvininkų tankiui didėja ir krūvininkų rekombinacija. Pasiekiamos tokios sąlygos, kai pritekėjusių krūvininkų skaičius lygus rekombinavusių krūvininkų skaičiui (21 g pav.), todėl srovė pasiekia sotį. Kai srovė pasiekia sotį, elektrinis laukas ir krūvininkų tankiai išlieka pastovūs (21 h pav.).



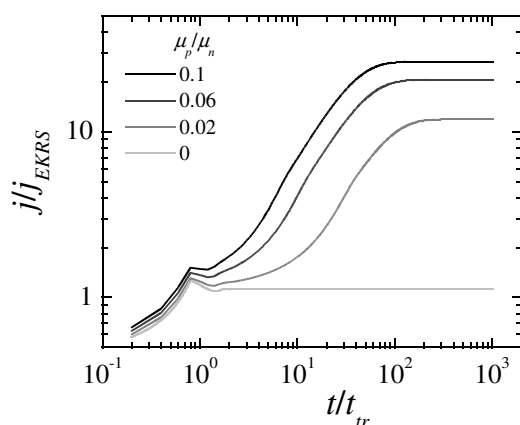
20 pav. Skaitmeniškai suskaičiuota srovės kinetika, kai  $B / B_L = 0,001$  ir  $\mu_p / \mu_n = 0,1$ .

Kaip matome dvigubos injekcijos srovės kinetiką sąlygoja elektronų ir skylių judriai bei kvadratinė krūvininkų rekombinacija. Siekiant išsiaiškinti lėtesniųjų krūvininkų judrio įtaką dvigubos injekcijos srovės kinetikai, buvo

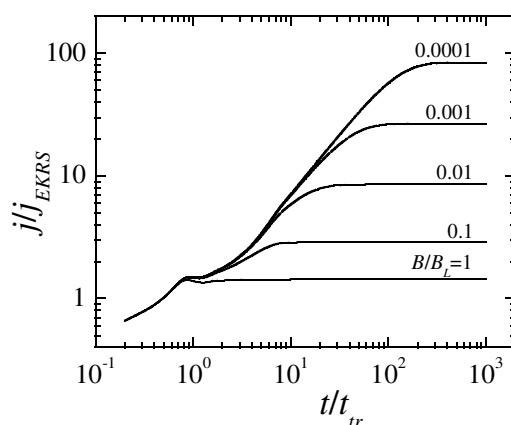
skaitmeniškai modeliuotos srovės kinetikos, esant skirtingiems skylių judriams  $\mu_p / \mu_n$  (22 pav.). Matome, kad pradinis srovės kilimas mažai priklauso nuo lėtesniųjų krūvininkų judrio, o antrasis srovės kilimas pasireiškia anksčiau jeigu judris didesnis. Kai lėtesniųjų krūvininkų judris daug kartų mažesnis už greitesniųjų krūvininkų judrį, srovės kinetikoje antrojo kilimo išviso nestebime, o srovės kinetika atkartoja erdvinio krūvio ribotos srovės kinetiką, kai injektuojami tik vieno ženklų krūvininkai.



21 pav. Elektronų  $n'$ , skylių  $p'$  tankio ir elektrinio lauko stiprio  $E'$  pasiskirstymas bandinyje skirtingais laiko momentais, kai  $B / B_L = 0,001$  ir  $\mu_p / \mu_n = 0,1$ .



22 pav. Skaitmeniškai suskaičiuotos srovės kinetikos skirtingoms  $\mu_p / \mu_n$  reikšmėms, kai  $B / B_L = 0,001$ .



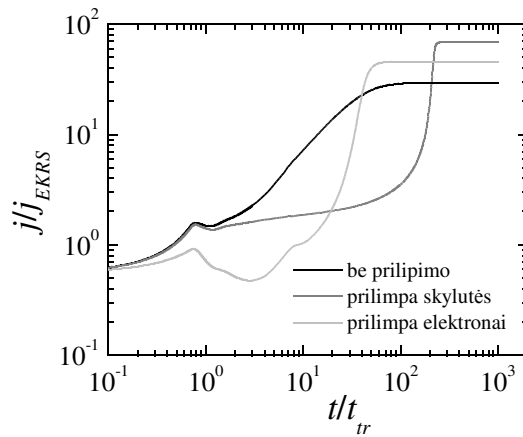
23 pav. Skaitmeniškai suskaičiuotos srovės kinetikos skirtingoms  $B / B_L$  reikšmėms, kai  $\mu_p / \mu_n = 0,1$ .

Siekiant išsiaiškinti krūvininkų rekombinacijos įtaką dvigubos injekcijos srovės kinetikoms, buvo skaitmeniškai modeliuotos srovės kinetikos esant skirtingoms kvadratinės rekombinacijos  $B / B_L$  vertėms (23 pav.). Matome, kad kvadratinės rekombinacijos koeficientas turi įtaką srovės soties vertei: esant mažai rekombinacijos koeficiento vertei dvigubos injekcijos soties srovės didesnė nei esant

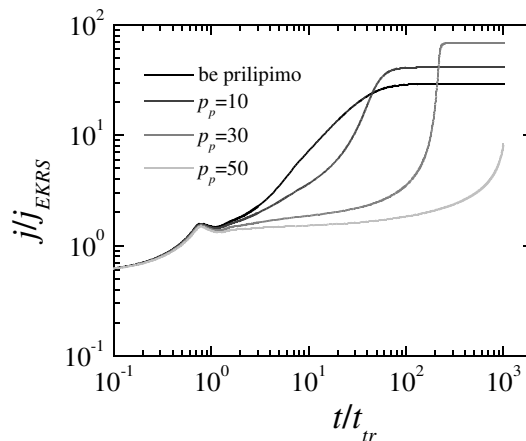


didelei rekombinacijos koeficiento vertei, o kai kvadratinės rekombinacijos koeficientas lygus Lanževano rekombinacijos koeficientui, antrojo srovės kilimo išviso nestebime.

Kaip matyti iš 23 ir 24 paveikslų, antrasis srovės didėjimas matomas injektuojant abiejų ženklų krūvininkus ir esant sumažintai krūvininkų rekombinacijai, t.y., tik esant krūvininkų akumuliacijai bandinio tūryje.



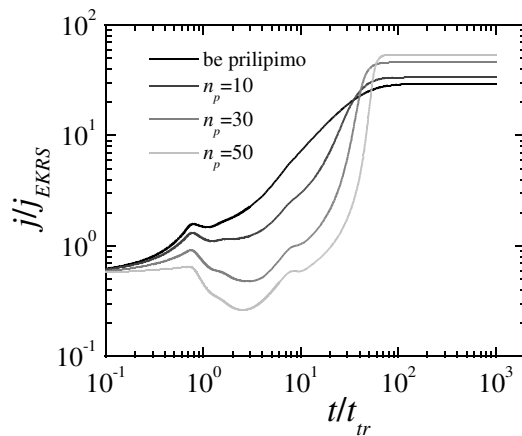
24 pav. Skaitmeniškai suskaičiuotos srovės kinetikos, kai nėra krūvininkų prilipimo ir yra elektronų arba skylių prilipimas ( $B / B_L = 0,001$ ,  $\mu_p / \mu_n = 0,1$  ir  $n_p = p_p = 30$ ).



25 pav. Skaitmeniškai suskaičiuotos srovės kinetikos, kai yra skirtingas skylių prilipimo lygmenų tankis ( $B / B_L = 0,001$ ,  $\mu_p / \mu_n = 0,1$  ir  $n_p = p_p = 30$ ).

Visos ankstesnės dvigubos injekcijos srovės kinetikos buvo skaitmeniškai modeliuojamos, kai nėra krūvininkų prilipimo lygmenų, tačiau krūvininkų prilipimo lygmenys daro įtaką srovės kinetikoms (24 pav.). Čia matome dvigubos injekcijos srovės kinetikas, kai prilimpa greitesnieji arba lėtesnieji krūvininkai, arba kai nėra krūvininkų prilipimo.

Kai yra tik lėtesniųjų krūvininkų prilipimas, greitesnieji krūvininkai juda netrukdomi, todėl pradinis srovės kitimas yra toks pats kaip nesant prilipimo. Lėtesnieji krūvininkai negali laisvai judėti per bandinį, nes dalis jų prilimpa, todėl, esant dideliems prilipimo lygmenų tankiams  $p_p$ , antrasis srovės kilimas prasideda vėliau ir neparodo tikrosios lėtesniųjų krūvininkų judrio vertės (25 pav.).



26 pav. Skaitmeniškai suskaičiuotos srovės kinetikos, kai yra skirtingas elektronų prilipimo lygmenų tankis ( $B / B_L = 0,001$ ,  $\mu_p / \mu_n = 0,1$  ir  $n_p = p_p = 30$ ).

Kai prilimpa greitesnieji krūvininkai, srovės kinetikos pradinis kilimas turi kitokią formą, nes greitesnieji krūvininkai negali laisvai judėti per bandinį. Kadangi pradinį srovės kitimą lemia tik greitesnieji krūvininkai, o dalis jų prilimpa į prilipimo lygmenis, tai pradinėje srovės kinetikoje stebima mažesnė srovė. Be to, prilipę krūvininkai iškreivina elektrinį lauką, taip trukdydami įeiti greitiesiems krūvininkams. Dėl šios priežasties, esant dideliems prilipimo lygmenų tankiams  $n_p$ , stebimas net srovės sumažėjimas (26 pav.).

## 4 MATAVIMO METODAI

Organinių puslaidininkių pernašos ir rekombinacijos savybių tyrimo metodų nėra labai daug. Vienas seniausių ir labiausiai paplitusių krūvininkų pernašos tyrimo metodų yra lėkio trukmės (Time Of Flight – TOF) metodas. Šis metodas tinka tyrinėti tik nelaidžias medžiagas. Mūsų laboratorijoje yra sukurtas ir išstbulintas CELIV (Charge Extraction in a Linearly Increasing Voltage, krūvininkų ištraukimas tiesiškai kylančia įtampa) metodas. Šis metodas neturi tokiu apribojimų kaip lėkio trukmės metodas, jis leidžia tyrinėti ir laidžias medžiagas. Be viso to, šiuo metodu galima tyrinėti ir krūvininkų rekombinacijos savybes. Kitas krūvininkų pernašos ir rekombinacijos tyrimo metodas yra dvigubos injekcijos metodas DoI (Double Injection). Šis metodas leidžia nustatyti abiejų ženklų krūvininkų judrius ir rekombinacijos koeficientą tuo mačiu metu.

### 4.1 Lėkio trukmės metodas

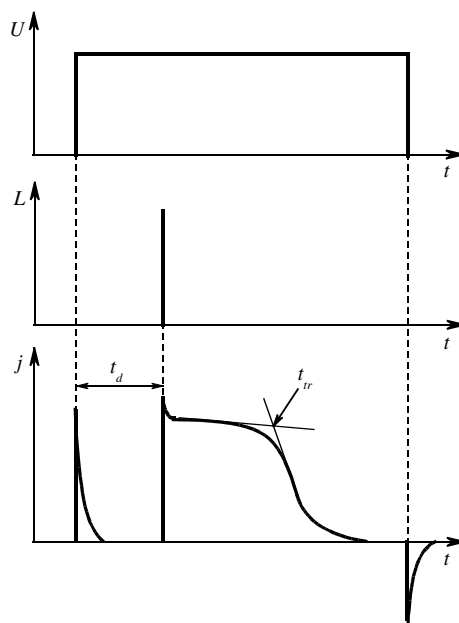
Pats seniausias ir labiausiai paplitęs krūvininkų judrio nustatymo metodas yra lėkio trukmės metodas. Pirmasis šį metodą pritaikė organinių medžiagų savybėms tirti R.G. Kepleris [44]. Šis metodas pagrįstas fotogeneruotų krūvininkų dreifu per visą bandinio storį veikiant išoriniam elektriniam laukui.

Prie nelaidaus bandinio, kurio vienas iš elektrodų yra užtvarinis, prijungiama įtampa užtvarine kryptimi. Po kurio laiko bandinys apšviečiamas trumpu, stipriai sugeriamu šviesos impulsu. Fotogeneruotų krūvis  $Q_0$  turėtų būti daug kartų mažesnis už krūvį, kuris gali būti sukauptas ant bandinio elektrodų  $Q_0 \ll CU$ . Fotogeneruoti krūvininkai pradeda judėti elektriniame lauke. Vieno ženklo krūvininkai juda per visą bandinio storį. Krūvininkams judant grandinėje stebima srovė. Krūvininkams pasiekus priešingą elektrodą, srovė mažėja. Kito ženklo krūvininkai juda link apšviesto elektrodo ir akimirksniu rekombinuoja ir dėl trumpo dreifo atstumo nedaro įtakos srovės kinetikai. Laiko tarpas, per kurį krūvininkai pasiekia priešingą elektrodą, vadinamas lėkio trukme –  $t_{tr}$ . Žinant bandinio storį ir krūvininkų lėkio

trukmę galim apskaičiuoti krūvininkų judrį

$$\mu = \frac{d^2}{U t_{ir}} , \quad (4.1)$$

Lėkio trukmės matavimo schema pavaizduota 27 paveiksle. Generatorių parametrai (amplitudė, trukmė ir vėlinimo trukmė) parenkami pagal bandinio savybes (storį, krūvininkų judrį).



27 pav. Lėkio trukmės matavimo schema.

Lėkio trukmės metodo taikymą apriboja keletas sąlygų. Viena iš sąlygų yra ta, kad elektrinis laukas bandinyje turi būti pastovus ir vienalytis. Todėl turi būti tenkinama sąlyga

$$t_d > RC . \quad (4.2)$$

Čia  $R$  – apkrovos varža,  $C$  – bandinio talpa. Kartais tenka įskaityti ir bandinio elektrodo varžą. Pusiausvyriniai krūvininkai neturi iškreivinti elektrinio lauko, todėl turi būti tenkinama sąlyga

$$\tau_{\sigma} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\sigma} > t_d + t_{tr} \quad , \quad (4.3)$$

čia  $\tau_{\sigma}$  – Maksvelo relaksacijos trukmė,  $\sigma$  – medžiagos laidumas. Be to, krūvininkai turi pasiekti priešingą elektrodą neprilipę ir nerekombinuavę

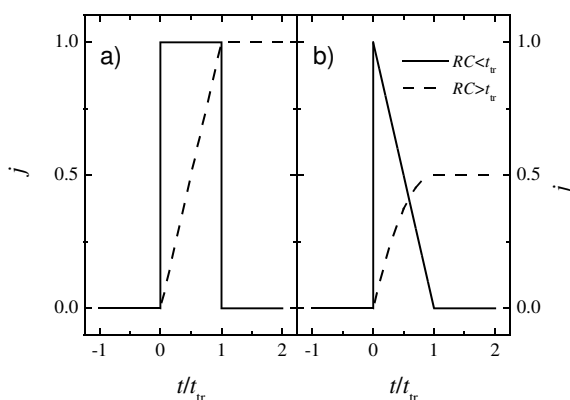
$$\mu \tau E > d \quad . \quad (4.4)$$

Jeigu sistemos  $RC$  trukmė yra trumpesnė už lėkio trukmę, tada turime diferencinį, o jeigu  $RC > t_{tr}$ , turime integrinį TOF režimą. Naudojant didesnę apkrovos varžą diferencinį režimą visada galima pakeisti į integrinį, tačiau priešingas pakeitimas nėra visada galimas.

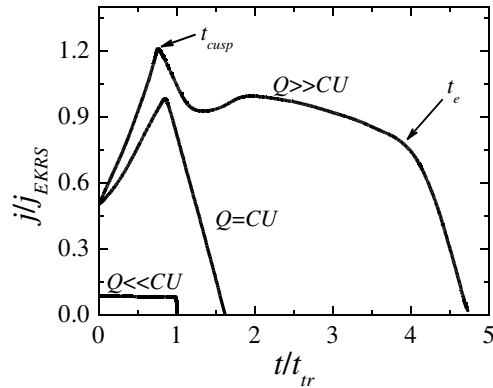
Diferencinio TOF režimo atveju pageidautinas krūvininkų fotogeneravimas prie pat paviršiaus

$$\alpha d \gg 1 \quad . \quad (4.5)$$

Tada aiškiai matoma krūvininkų lėkio per bandinį trukmė (28 a pav.). 28 b paveiksle pavaizduota srovės kinetikos tūrinės sugerties atveju.



28 pav. Fotogeneruotų krūvininkų srovės kinetikos (ištisinė linija – diferencinis, punktyrinė linija – integrinis režimas), a – paviršinė sugertis, b – tūrinė sugertis.



29 pav. Fotogeneruotų krūvininkų srovės kinetikos.

Galimas atvejis, kad fotogeneruotų krūvininkų skaičius yra lygus  $CU$  ar net didesnis. Kai  $Q \cong CU$ , šis režimas vadinamas krūvio perturbuotu režimu. Jo kinetika pavaizduota 29 paveiksle [45]. Kai  $Q \gg CU$ , režimas vadinamas erdvinio krūvio ribotos srovės režimu (EKRS). EKRS atveju judantys fotogeneruoti krūvininkai ekranuoja už savęs elektrinį lauką, todėl elektrinis laukas koncentruojasi mažesniame bandinio tūryje ir tolygiai stiprėja. Dėl tolygiai stiprėjančio lauko krūvininkų paketas pasiekia priešingą elektrodą per trumpesnę laiką nei  $t_{tr}$ . Kadangi pirmajam paketui judant likę krūvininkai stovi vietoje, tai ištrauktų krūvininkų skaičius stipriai priklauso nuo rekombinacijos koeficiento. Todėl panagrinėkime, kaip ištrauktas krūvis ir ekstrakcijos trukmė priklauso nuo fotogeneruotų krūvininkų skaičiaus ir rekombinacijos mechanizmų.

Plonas bandinys, kurio  $\alpha d \approx 1$ , laiko momentu  $t = 0$ , apšviečiamas trumpu lazerio impulsu, kuris prie paviršiaus sukuria krūvininkų rezervuarą. Dėl tiesinės krūvininkų rekombinacijos krūvininkų tankis keičiasi

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} \quad (4.6)$$

$$n(t, x) = L\alpha e^{-\alpha x} e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4.7)$$

čia  $L$  – žadinančios lazerio spinduliuotės intensyvumas.

Formulėje (4.7) suintegruojam krūvininkų kiekį per visą bandinio storį

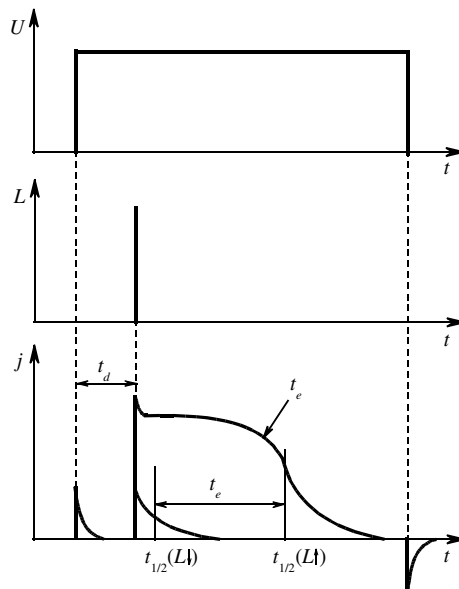
$$N(t) = \int_0^d n(x, t) dx = L\alpha e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^d e^{-\alpha x} dx = L e^{-\frac{t}{\tau}} (1 - e^{-\alpha d}) \quad , \quad (4.8)$$

čia  $N$  – krūvininkų skaičius. Formulė (4.8) yra krūvininkų skaičiaus priklausomybė nuo laiko. Kita vertus krūvininkai ištraukiami iš bandinio. Visi krūvininkai bus ištraukti per ekstrakcijos trukmę  $t_e$ , ištrauktas krūvis bus ekstrakcijos srovės integralas per visą ekstrakcijos trukmę

$$Q_e = \frac{1}{e} \int_0^{t_e} j(t) dt \quad . \quad (4.9)$$

Kai likęs nerekombinavęs krūvis lygus ištrauktam, tai

$$L e^{-\frac{t_e}{\tau}} (1 - e^{-\alpha d}) = Q_e \quad . \quad (4.10)$$



30 pav. Kvadratinės krūvininkų rekombinacijos mechanizmas tirti naudojamo fotoelektrinio metodo, paremto ekstrakcijos trukmės fotosrovės matavimu, iliustracija.

Iš (4.10) formulės galima išsireikšti ekstrakcijos trukmę

$$t_e = \tau \ln \left( \frac{L(1 - e^{-\alpha d})}{Q_e} \right) . \quad (4.11)$$

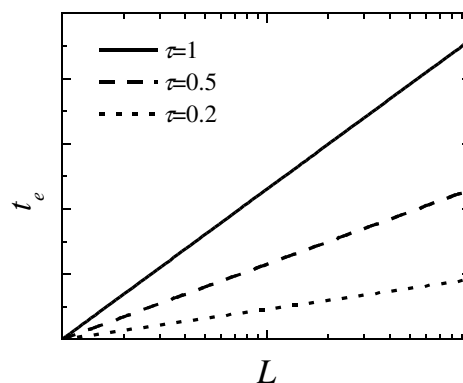
Iš (4.11) formulės matome, kad esant tik tiesinei rekombinacijai ekstrakcijos laikas yra proporcingas žadinančios spinduliuotės intensyvumo logaritmui 31 pav.

Tačiau, kai lazerio spinduliuotės intensyvumas labai didelis, į tiesinę krūvininkų rekombinaciją galima neatsižvelgti, tačiau į kvadratinę krūvininkų rekombinaciją atsižvelgti privaloma. Taigi šiuo atveju turime tokią krūvininkų tankio priklausomybę nuo laiko:

$$\frac{dn}{dt} = -Bn^2 \quad (4.12)$$

$$n(t, x) = \frac{1}{\frac{1}{L\alpha e^{-\alpha x}} + Bt} , \quad (4.13)$$

čia  $x$  – koordinatė nuo bandinio paviršiaus.



31 pav. Teorinė ekstrakcijos trukmės priklausomybė nuo žadinančios lazerio spinduliuotės intensyvumo, esant tik tiesinei krūvininkų rekombinacijai prie skirtingų krūvininkų gyvavimo verčių.



Pasinaudoję (4.12) suintegruojam krūvininkų kiekį per visą bandinio storį

$$\begin{aligned}
 N(t) &= \int_0^d n(x, t) dx = L\alpha \int_0^d \frac{dx}{e^{\alpha x} + BtL\alpha} = \\
 &= \frac{1}{Bt\alpha} (\alpha d - \ln(BtL\alpha + e^{\alpha d}) + \ln(BtL\alpha + 1)) = \\
 &= \frac{1}{Bt\alpha} \left( \ln \frac{1 + \frac{1}{BtL\alpha}}{1 + \frac{1}{BtL\alpha} e^{\alpha d}} + \alpha d \right)
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

čia  $N(t)$  – visi krūvininkai laiko momentu  $t$ .

Kai

$$L \rightarrow \infty, \tag{4.15}$$

tai formulę (4.6) galima užrašyti tokiu pavidalu:

$$N(t) = \frac{d}{Bt}. \tag{4.16}$$

Ištraukiamas krūvis plonina rezervuarą, ekstrakcijos trukmė  $t_e$  bus, kai

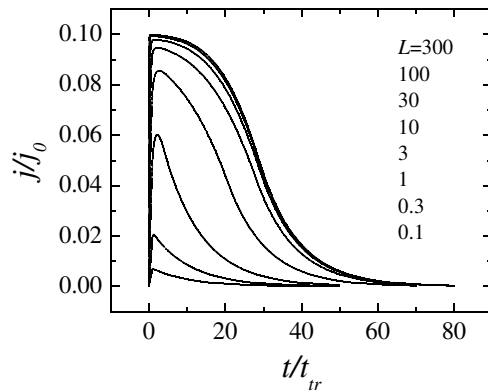
$$\frac{d}{Bt_e} = \frac{1}{e} \int_0^{t_e} j(t) dt. \tag{4.17}$$

Iš (4.13) formulės išsireiškiam kvadratinės krūvininkų rekombinacijos koeficientą

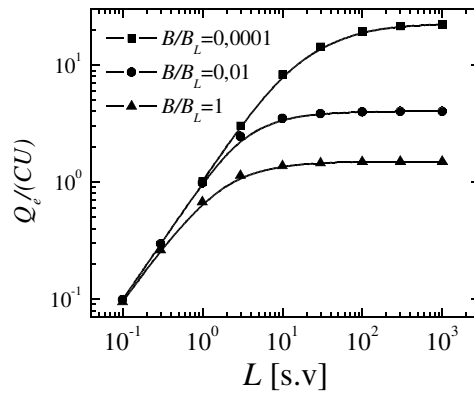
$$B = \frac{ed}{t_e \int_0^{\infty} j dt}. \tag{4.18}$$

Išsireiškiam ekstrakcijos trukmę

$$t_e = \frac{e d}{B \int_0^{\infty} j dt} \quad (4.19)$$



32 pav. Teoriškai apskaičiuotos fotosrovės kinetikos skirtingoms žadinančios lazerio spinduliuotės intensyvumo vertėms, kai  $B/B_L = 0,001$ ,  $\alpha d = 4$ ,  $RC/t_{tr} = 10$ ,  $j_0 = CU/t_{tr}$ .



33 pav. Teorinė fotogeneruotų krūvininkų skaičiaus priklausomybė nuo žadinančios lazerio spinduliuotės intensyvumo, esant skirtingoms kvadratinės krūvininkų rekombinacijos vertėms, kai  $\alpha d = 4$ ,  $RC/t_{tr} = 10$ .

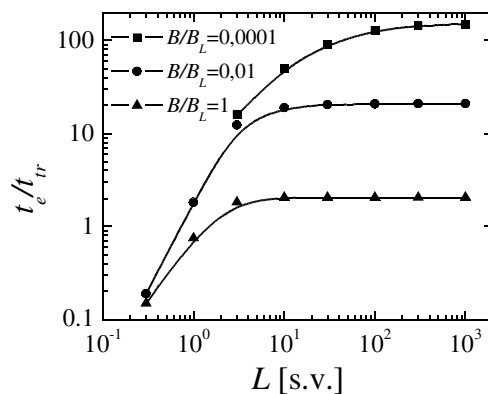
Matome, kad esant kvadratinei krūvininkų rekombinacijai ir galiojant (4.9) sąlygai,

ekstrakcijos trukmė įsisotina nuo žadinančios lazerio spinduliuotės intensyvumo.

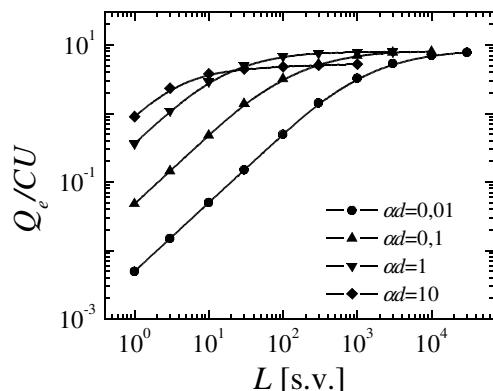
Kartais visiškai nebūtina žinoti kvadratinės rekombinacijos vertės, užtenka tik jos santykio su Lanževano rekombinacijos koeficientu. Tada galima pasinaudoti šia išraiška

$$\frac{B}{B_L} = \frac{CU}{Q} \frac{t_{tr}}{t_e} \quad (4.20)$$

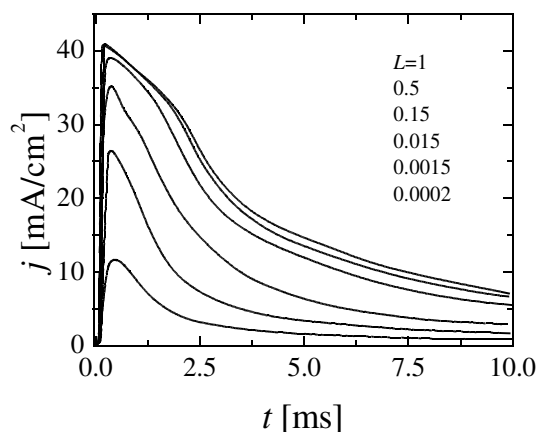
32 paveiksle pavaizduotos teoriškai apskaičiuotos fotosrovės kinetikos, esant skirtingoms žadinančios lazerio spinduliuotės intensyvumo vertėms, kai  $B/B_L = 0,001$ ,  $\alpha d = 4$ ,  $RC/t_{tr} = 10$ ,  $j_0 = CU/t_{tr}$ . Iš teorinių fotosrovės kinetikų paskaičiuota fotogeneruotų krūvininkų skaičiaus (33 pav.) ir ekstrakcijos trukmės (34 pav.) priklausomybė nuo žadinančios lazerio spinduliuotės intensyvumo, esant skirtingoms kvadratinės krūvininkų rekombinacijos vertėms. Iš šių priklausomybių matosi, kad, esant Lanževano rekombinacijai,  $t_e \cong t_{tr}$  ir  $Q_e \cong CU$ . Tačiau esant sumažintam kvadratinės rekombinacijos koeficientui,  $t_e > t_{tr}$  ir  $Q_e > CU$ . Fotogeneruotų krūvininkų skaičiaus priklausomybės nuo žadinančios lazerio spinduliuotės intensyvumo, esant skirtingoms sugerties vertėms, pavaizduota 35 paveiksle.



34 pav. Teoriškai paskaičiuota ekstrakcijos trukmės priklausomybė nuo žadinančios lazerio spinduliuotės intensyvumo, esant skirtingoms kvadratinės krūvininkų rekombinacijos vertėms, kai  $\alpha d = 4$ ,  $RC/t_{tr} = 10$ .



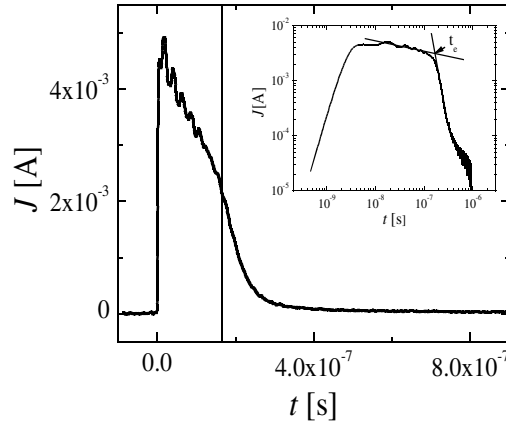
35 pav. Teorinė fotogeneruotų krūvininkų skaičiaus priklausomybė nuo žadinančios lazerio spinduliuotės intensyvumo, esant skirtingoms sugerties koeficiento vertėms, kai  $B / B_L = 0,0001$ ,  $RC / t_{tr} = 1$ .



36 pav. Fotosrovės priklausomybė nuo laiko, esant skirtingiems lazerio spinduliuotės intensyvumams (RR-P3HT / PCBM,  $d = 1,9 \mu\text{m}$ ).

36 paveiksle pavaizduota fotosrovės kinetika, esant skirtingiems lazerio spinduliuotės intensyvumams (RR-P3HT / PCBM,  $d = 1,9 \mu\text{m}$ ). Matome, kad esant dideliems lazerio spinduliuotės intensyvumams, spinduliuotei pasikeitus du kartus, ekstrakcijos trukmė bei ištrauktų krūvininkų kiekis nekinta. Tai reiškia, kad sąlyga (4.9) yra išpildyta, ir kvadratinės krūvininkų rekombinacijos koeficiento vertę galima

skaičiuoti pagal formulę (4.14).



37 pav. Ekstrakcijos trukmės  $t_e$  radimo būdas, kai tiesiniame atvaizdavime lūžio taškas nėra matomas.

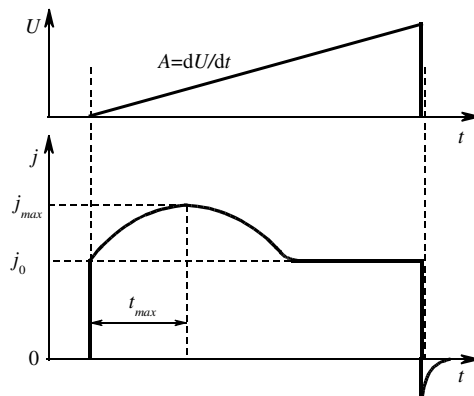
Iš gautos kinetikos (37 pav.) radę  $t_e$  vertę ir srovės integralą įsistatę į formulę (4.14), gaunam kvadratinės krūvininkų rekombinacijos koeficientą.

Priklausomai nuo apkrovos varžos ekstrakcijos trukmės taškas gali būti matomas geriau ar blogiau. Jeigu nepavyksta rasti ekstrakcijos trukmės iš kinetikos lūžio taško, tada galima ekstrakcijos trukmę rasti atėmus iš didelio signalo trukmės pusės aukštyje  $t_{1/2}(L\uparrow)$ , mažo signalo trukmę pusės aukštyje  $t_{1/2}(L\downarrow)$  (30 pav.) [46][47].

$$t_e = t_{\frac{1}{2}}(L\uparrow) - t_{\frac{1}{2}}(L\downarrow) \quad (4.21)$$

## 4.2 CELIV

Šis metodas pagrįstas krūvininkų ištraukimu iš bandinio tiesiškai kylančia įtampa [48]. Norint atlikti šiuos matavimus reikia bandinio bent su vienu blokuojančiu elektrodu. Vos tik prijungus prie bandinio tiesiškai kylančią įtampą stebimas srovės šuoliukas  $j_0$ , kuris atitinka bandinio talpą. Tiesiškai kylančios įtampos veikiami krūvininkai ištraukiami iš bandinio. Srovės kinetikoje matomas srovės kilimas, proporcingas bandinio laidumui. Laiko momentu  $t_{max}$  matomas srovės maksimumas, iš jo padėties galima apskaičiuoti krūvininkų judrį. Po to srovė pradeda mažėti iki  $j_0$  lygio. Suintegravę laidumines srovę galim suskaičiuoti ištraukto krūvio kiekį  $Q_{ex}$ , o tuo pačiu ir krūvininkų tankį. Įtampos ir srovės kinetikos parodytos 38 paveiksle.



38 pav. Krūvininkų ištraukimo tiesiškai kylančia įtampa metodo matavimo schema.

Tiksliam skaičiavimui reikalinga srovės tolydumo ir Puasono lygtys. Tarkim,  $x = 0$  plokštumoje yra užtvarinis elektrodas, pusiausvyriniai krūvininkai pasiskirstę visame bandinio tūryje tolygiai. Užtvarine kryptimi prie bandinio prijungus tiesiškai kylančią įtampą krūvininkai bus ištraukiami ir formuojamas nuskurdinta sritis  $l(t)$ . Suintegravę Puasono lygtį per visą bandinio storį, gauname ištrauktą krūvį  $Q(t)$

$$\frac{Q(t)}{\epsilon \epsilon_0} = \frac{enl(t)}{\epsilon \epsilon_0} = E(0,t) - E(d,t) , \quad (4.22)$$

čia  $E(0,t)$  – elektrinis laukas prie blokuojančio elektrodo,  $E(d,t)$  – elektrinis laukas prie kito elektrodo. Suintegravus tolydumo lygtį per visą bandinio storį gaunam

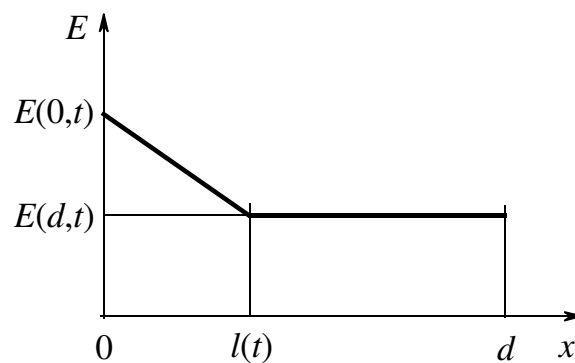
$$\frac{dQ(t)}{dt} = en \frac{dl(t)}{dt} = j_d = \sigma E(d,t) , \quad (4.23)$$

čia  $j_d$  – dreifo srovė. Nusukdintoje srityje ( $0 < x < l(t)$ ) elektrinis laukas tiesiškai mažėja

$$E(x,t) = E(0,t) - \frac{enx}{\epsilon \epsilon_0} , \quad (4.24)$$

o likusioje bandinio dalyje ( $l(t) < x < d$ ) elektrinis laukas pastovus ir lygus  $E(d,t)$  (žr. 39 pav.). Tiesiškai kylančios įtampos  $U(t) = At$  atveju

$$\int_0^d E(d,t) dx = At = E(d,t)d + \frac{E(0,t) - E(d,t)}{2} l(t) . \quad (4.25)$$



39 pav. Elektrinio lauko pasiskirstymas bandinyje prijungus tiesiškai kylančią įtampą.

Iš (4.22), (4.23) ir (4.25) lygčių gauname Rikati lygtį  $l(t)$  išraiškai rasti

$$\frac{dl(t)}{dt} + \frac{\sigma}{2\epsilon\epsilon_0 d} l^2(t) = \frac{\mu A t}{d} . \quad (4.26)$$

Suvidurkinę srovės išraišką

$$j(t) = \epsilon\epsilon_0 \frac{dE(x,t)}{dt} + \sigma(x,t) E(x,t) \quad (4.27)$$

pagal  $x$  gaunam srovės kinetiką

$$j(t) = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} + \frac{\sigma}{d} \int_{l(t)}^d E(d,t) dx = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} \frac{\sigma E(d,t)[d-l(t)]}{d} . \quad (4.28)$$

Vietoje  $E(d,t)$  įsistatę elektrinio lauko stiprį, išreikštą iš (4.23) formulės, ir pasinaudoję Rikačio lygtimi (4.26), gauname srovės kinetiką

$$j(t) = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} + \frac{\sigma}{\mu} \left(1 - \frac{l(t)}{d}\right) \left(\frac{\mu A t}{d} - \frac{\sigma}{2\epsilon\epsilon_0 d} l^2(t)\right) . \quad (4.29)$$

Pirmas dėmuo šioje lygtyje atitinka talpinį šuoliuką

$$j_0 = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} \quad (4.30)$$

prijungus tiesiškai kylančią įtampą  $U(t) = At$ . Žinant elektrodo plotą ir medžiagos dielektrinę skvarbą galime suskaičiuoti bandinio storį. Iš pradinio kinetikos polinkio galime suskaičiuoti bandinio tūrinį laidumą

$$\sigma = \frac{\epsilon\epsilon_0}{j_0} \left. \frac{dj}{dt} \right|_{t=0} . \quad (4.31)$$

Taip pat galima naudotis išraiška (4.32), jeigu pradinė kinetikos dalis yra



užintegruota, bet yra matomas srovės maksimumas.

$$\sigma = \frac{3 \epsilon \epsilon_0 \Delta j}{2 t_{max} j_0} . \quad (4.32)$$

Jeigu bandinio laidumas mažas  $\tau_\sigma \gg t_{tr}$ , tai ištrauktas krūvis neiškreivins elektrinio lauko, ir todėl pasinaudoję (4.26) išraiška galim supaprastinti (4.29) lygtį

$$j(t) = \frac{A}{d} \left[ \epsilon \epsilon_0 + \sigma t \left( 1 - \frac{\mu A t^2}{2 d^2} \right) \right] \quad \text{kai} \quad t < d \sqrt{\frac{2}{\mu A}} = t_{tr} , \quad (4.33)$$

$$j(t) = \frac{A}{d} \epsilon \epsilon_0 \quad \text{kai} \quad t > t_{tr} . \quad (4.34)$$

Tuomet iš srovės kinetikos maksimumo pozicijos gali būti apskaičiuojamas krūvininkų judris

$$\mu = \frac{2}{3 A} \frac{d^2}{t_{max}^2} . \quad (4.35)$$

Jeigu bandinio laidumas didelis  $\tau_\sigma \ll t_{tr}$ , tada krūvininkų judris apskaičiuojamas

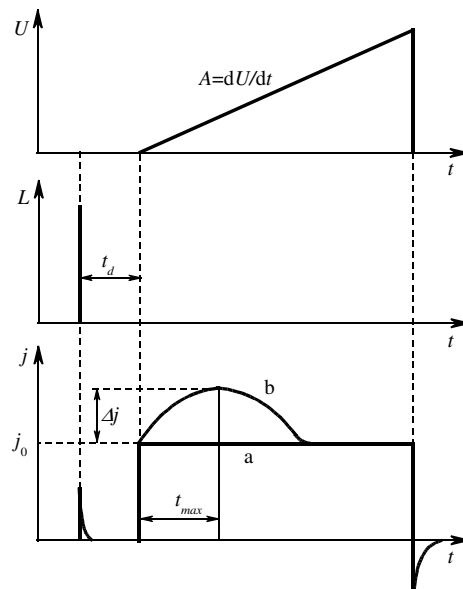
$$\mu = \frac{\tau_\sigma d^2}{A t_{max}^3} . \quad (4.36)$$

Taigi, naudojantis (4.36) formule, galime suskaičiuoti krūvininkų judrį net ir tuose bandiniuose, kur lėkio trukmės metodas yra neįmanomas.

### 4.3 Foto-CELIV

Ne visose medžiagose stebimi pusiausvyriniai krūvininkai, todėl, norint išmatuoti krūvininkų judrį šiose medžiagose, tenka naudoti fotogeneruotų krūvininkų ištraukimo tiesiškai kylančia įtampa (foto-CELIV) metodą [49][50]. Jo iliustracija pateikta 40 paveiksle. Be to, šis metodas dar leidžia matuoti fotogeneruotų krūvininkų tankio ir judrio laikines priklausomybes.

Bandinio be pusiausvyrinių krūvininkų CELIV kinetikoje stebimas tik talpinis šuoliukas, o srovės maksimumas nestebimas (40 (a) pav.). Bandinį apšvietus trumpu šviesos impulsu ir po laiko tarpo  $t_d$  ištraukus fotogeneruotus krūvininkus tiesiškai kylančios įtampos impulsu srovės kinetikoje stebimas maksimumas (40 (b) pav.). Plotų skirtumas tarp apšviesto (b) ir neapšviesto (a) bandinio kinetikų yra proporcingas foto-generuotų krūvininkų kiekiui.



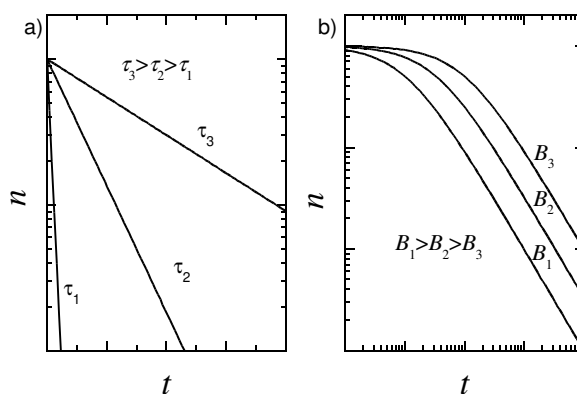
40 pav. Foto-generuotų krūvininkų ištraukimo tiesiškai kylančia įtampa metodas.  $L$  - šviesos impulsas, srovė tekanti per bandinį tamsoje (a) ir apšvietus trumpu šviesos impulsu (b).

Keisdami trukmę  $t_d$  gauname fotogeneruotų krūvininkų tankio priklausomybę

nuo laiko 41 pav. Jeigu krūvininkų tankio priklausomybė nuo laiko pusiau logaritminiame atvaizdavime yra tiesė, tai tokiam bandinyje vyrauja tiesinė krūvininkų rekombinacija (41 a pav.), o jeigu tenkina priklausomybę

$$n(t) = \frac{1}{\frac{1}{n_0} + Bt} \quad (4.37)$$

tai kvadratinė krūvininkų rekombinacija (41 b pav.). Be viso to iš gautų foto-CELIV kinetikų naudojantis formulėmis (4.34) ir (4.32) galima apskaičiuoti medžiagos foto laidumą ir foto-generuotų krūvininkų judrį.



41 pav. Foto-generuotų krūvininkų tankio priklausomybė nuo uždelsimo trukmės (a - tik tiesinė rekombinacija, b – kvadratinė rekombinacija).

#### 4.4 Dvigubos injekcijos metodas

Dar 6 dešimtmečio pradžioje buvo plačiai tyrinėjama krūvio pernašos teorija dvigubos injekcijos metodu į puslaidininkį ir izoliatorių [51][52]. M. Lampert ir P. Mark, apibendrinę žinias apie injekcines sroves į kietą kūną, išleido knygą [43]. Pradėjus tyrinėti pirmuosius organinius šviestukus [53], kurių veikimo principas pagrįstas krūvininkų injekcija į puslaidininkį, vėl atsirado susidomėjimas šia metodika. Ši teorija leidžia suprasti ne tik voltamperinių eigų lemiančius veiksnius, bet ir krūvininkų rekombinacijos savybes.

Jeigu turime bandinį iš nelaidžios medžiagos ( $\tau_{\sigma} \gg t_{tr}$ ), kurioje rekombinacijos spartą apsprendžia krūvininkų susitikimas erdvėje, ir prie jo elektrodų prijungiamo įtampą tiesiogine kryptimi, tada esant Lanževano rekombinacijai injektuoti krūvininkai pilnai rekombinuos bandinio tūryje. Stacionarios srovės stiprio išraiška bus kaip ir EKRS mono injekcijos atveju [43]

$$J_s(U) = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 (\mu_n + \mu_p) \frac{U^2}{d^3} . \quad (4.38)$$

Injektuotas krūvis  $Q_{inj}$  bus lygus ant elektrodų sukauptam krūviui

$$Q_{inj} = C U . \quad (4.39)$$

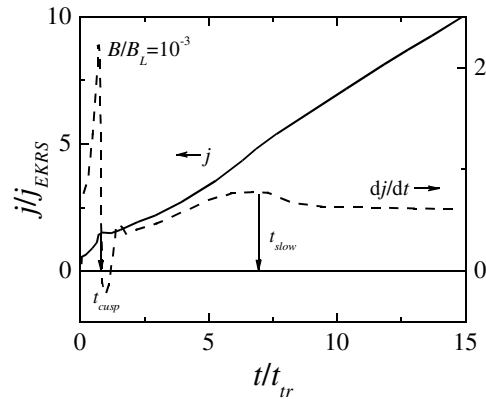
Tačiau jeigu  $B \ll B_L$ , tada prabėgančių krūvininkų skaičius didės ir įsisotins dėl krūvininkų kvadratinės rekombinacijos. Šiuo atveju stacionarios srovės stiprio išraiška atrodys taip [43]:

$$J_s(U) = \epsilon \epsilon_0 \sqrt{\frac{2 B_L}{B}} \mu_n \mu_p \frac{U^2}{d^3} . \quad (4.40)$$

Prijungus įtampą elektronai iš vienos pusės, o skylutės iš kitos pusės pradeda judėti vieni priešais kitus. Po laiko tarpo  $t_{cusp}$  jie susitinka, tada srovės kinetikoje

stebimas pirmasis maksimumas 42 pav. Iš šios trukmės galime suskaičiuoti abiejų krūvininkų judrių sumą

$$\mu_n + \mu_p \approx 0.8 \frac{d^2}{t_{cusp} U} . \quad (4.41)$$



42 pav. Skaitmeniškai suskaičiuota dvigubos injekcijos kinetika pavaizduota ištisine linija ir jos išvestinė nuo laiko brūkšnine linija ( $\mu_n = 10 \times \mu_p$ ).

Kai  $B \gg B_L$ , tai kinetikoje stebimas srovės kilimas, o lėtesniesiems krūvininkams pasiekus priešingą elektrodą srovės kilimas sumažėja. Eksperimentinėse kreivėse šis kilimo sumažėjimas sunkiai pastebimas, tačiau kinetikos išvestinėje nuo laiko šiuo metu matomas antrasis maksimumas. Iš šio maksimumo galime suskaičiuoti lėtesniųjų krūvininkų judrį

$$\mu_{slow} \approx 0.75 \frac{d^2}{t_{slow} U} . \quad (4.42)$$

Tolimesnis srovės didėjimas yra sąlygotas krūvio akumuliacijos bandinyje. Po laiko tarpo

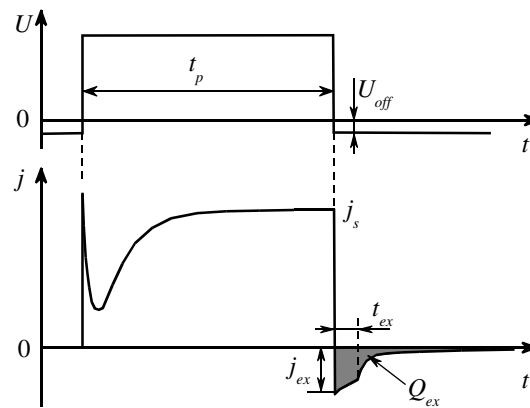
$$t_{amb} = \frac{(\mu_n + \mu_p) d^2}{\mu_n \mu_p U} , \quad (4.43)$$

kuris yra šiek tiek ilgesnis už lėtesniųjų krūvininkų lėkio trukmę. Tolimesnis srovės kitimas aprašomas taip:

$$j(t) = j_s \tanh(B n_s t) \quad , \quad (4.44)$$

čia  $n_s = \frac{j_s d^2}{e U (\mu_n + \mu_p)}$  injektuotų krūvininkų soties tankis.

Prijungus įtampą prie bandinio, dažnai  $RC$  srovės kritimas persidengia su naudingų signalu ir nepavyksta nustatyti  $t_{cusp}$  trukmės (43 pav.). Šiuo atveju galimas kitas matavimo būdas. Prie bandinio prijungiame įtampą laidžiąja kryptimi, o po laiko tarpo  $t_p$  prijungiame įtampą užtvarine kryptimi. Jeigu bandinio elektrodai užtvarine kryptimi pilnai blokuojantys, tai mes ištrauksime krūvį kuris buvo sukauptas injekcijos metu. Skaitmeniškai suskaičiuota ištraukto krūvio priklausomybė nuo injektuojančio impulso trukmės pavaizduota 44 paveiksle.



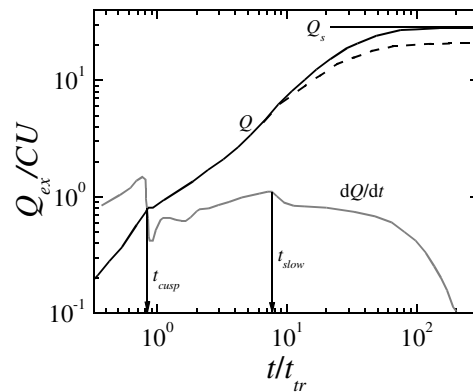
43 pav. Dvigubos injekcijos matavimo schema. Ištraukimo įtampa  $U_{off}$ , injektuojančio impulso trukmė  $t_p$  ir soties srovė  $j_s$ .

Iš ištraukto krūvio  $Q_{ex}$  priklausomybės nuo injektuojančio impulso trukmės matome, kad  $t_p \approx t_{cusp}$ , kai ištrauktas krūvis lygus  $CU$ . Kaip ir iš srovės kinetikos, taip ir iš ištraukto krūvio priklausomybės nuo injektuojančio impulso trukmės gautos  $t_{cusp}$  vertės galime suskaičiuoti krūvininkų judrių sumos vertę  $(\mu_n + \mu_p)$ . O lėtesniųjų

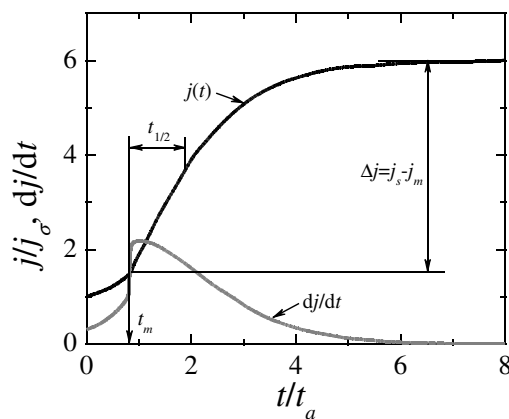
krūvininkų judrį galime suskaičiuoti iš ištraukto krūvio išvestinės nuo laiko maksimumo.

Krūvininkų judrių sumos vertę galima suskaičiuoti iš srovės soties vertės  $j_s$  ir ištraukto krūvio soties vertės  $Q_s$ :

$$\mu_n + \mu_p = \frac{d^2 J_s}{U Q_s} \quad (4.45)$$



44 pav. Skaitmeniškai suskaičiuota ištraukto krūvio priklausomybė nuo injektuojančio impulso trukmės ( $\mu_n = 10 \times \mu_p$ ).



45 pav. Dvigubos injekcijos kinetika, kai  $\tau_\sigma < t_{tr}$ .

Deja, dėl krūvininkų rekombinacijos ištraukimo metu mes negalim išmatuoti tikrosios  $Q_s$  vertės, o gaunam šiek tiek sumažintą vertę (44 pav. punktyrinė kreivė).

Iš dvigubos injekcijos kinetikų be krūvininkų pernašos parametrų galime suskaičiuoti ir kvadratinės rekombinacijos koeficientą

$$B = \frac{\ln 3}{2} \frac{e d S}{t_{Q/2} Q_s}, \quad (4.46)$$

čia  $t_{Q/2}$  – laiko trukmė, kai  $Q_{ex}$  pasiekia pusę  $Q_s$  vertės.

Puslaidininkinio atveju (t.y., kai  $\tau_\sigma < t_{tr}$ ) dvigubos injekcijos srovė, ribota kvadratinės krūvininkų rekombinacijos, atrodo taip:

$$j_s(U) = \frac{8e}{9} \sqrt{\frac{(\mu_n + \mu_p) \mu_n \mu_p (n_0 - p_0)}{B}} \frac{U^{\frac{3}{2}}}{d^2} = \frac{8}{9} \frac{U}{d} \epsilon \epsilon_0 \sqrt{\frac{B_L}{B \tau_\sigma t_a}}, \quad (4.47)$$

čia  $n_0$  – pusiausvyrinių elektronų,  $p_0$  – pusiausvyrinių skylių tankis ir  $t_a$  – ambipolinio lėkio trukmė. Remiantis [54] srovės kitimas nuo laiko aprašomas taip:

$$j(t) = \begin{cases} \sigma E \left(1 - \frac{2}{3} \frac{t}{t_a}\right)^{-\frac{1}{2}}, & t < \frac{5}{6} t_a \\ \frac{3}{2} \sigma E + \left(j_s - \frac{3}{2} \sigma E\right) \tanh \left[ B \Delta n_s \left(t - \frac{5}{6} t_a\right) \right], & t > \frac{5}{6} t_a \end{cases}, \quad (4.48)$$

čia  $\Delta n_s$  – injektuojamų krūvininkų tankio soties vertė. Srovės priklausomybė nuo laiko puslaidininkiniame bandinyje pavaizduota 45 paveiksle. Iš srovės išvestinės maksimumo randama ambipolinio lėkio trukmė

$$t_a = \frac{6}{5} t_m, \quad (4.49)$$

ir ambipolinis judris



$$\mu_a = \frac{d^2}{t_a U} = \frac{5}{6} \frac{d^2}{t_m U} . \quad (4.50)$$

Kvadratinės rekombinacijos koeficientas randamas sprendžiant (4.48) lygtį, kai DoI srovė yra lygi pusei  $\Delta j$

$$\frac{B}{B_L} = \frac{\ln 3}{2} \frac{\epsilon \epsilon_0 U}{d} \frac{1}{t_{\frac{1}{2}} \Delta j} . \quad (4.51)$$

## 5 REZULTATAI

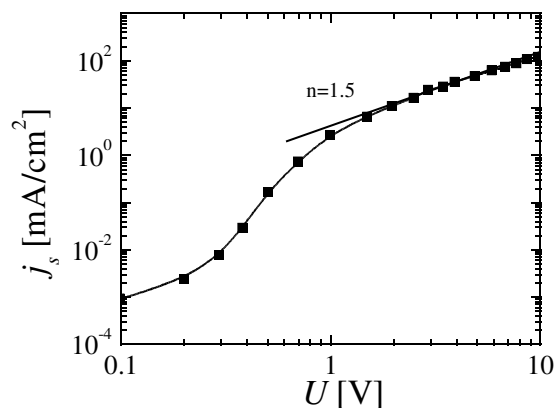
### 5.1 Krūvininkų pernaša ir rekombinacija

Krūvininkų rekombinacija yra vienas svarbiausių veiksnių, ribojančių organinių saulės elementų efektyvumą. Mažo judrio organinėms medžiagoms būdingas mažas fotogeneracijos efektyvumas (Onzagerio tipo) ir kvadratinė krūvininkų rekombinacija (Lanževeno tipo).

Krūvininkų pernašos ir rekombinacijos savybes galima įvertinti TOF, CELIV ir DoI metodais. Remiantis šiais metodais buvo išmatuotos krūvininkų kvadratinės rekombinacijos koeficiento ir dreifinio judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio, temperatūros ir krūvininkų tankio puslaidininkiniuose bei izoliatoriniuose bandiniuose.

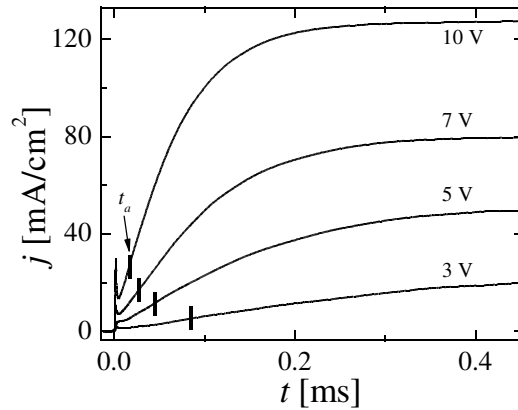
#### 5.1.1 Puslaidininkyje

Krūvininkų pernašos ir rekombinacijos savybėms puslaidininkyje nustatyti buvo naudojamas 1,9  $\mu\text{m}$  storio bandinys. Šio bandinio voltamperinė charakteristika pavaizduota 46 paveiksle. Kai įtampa viršija 1 V tai  $j \propto U^{\frac{3}{2}}$ , teigiame, jog turime dvigubą injekciją į puslaidininkį, kuriame srovę riboja kvadratinė krūvininkų rekombinacija [43].

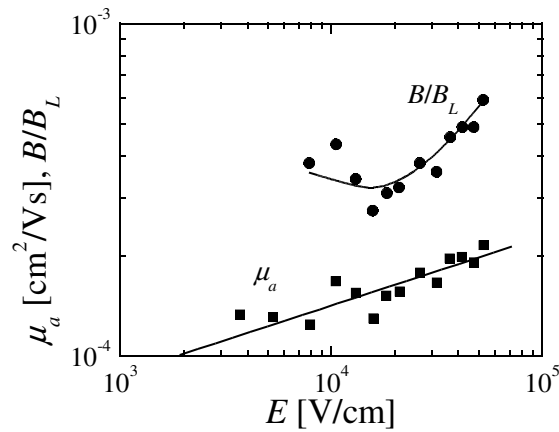


46 pav. Voltamperinė charakteristika, puslaidininkinis režimas.

Dvigubos injekcijos srovės kinetikos ir ambipolinio lėkio trukmės esant skirtingoms įtampoms pavaizduotos 47 paveiksle. Prijungus įtampą stebimas srovės šuoliukas ir  $RC$  mažėjimas. Po trukmės  $t_a$  srovės augimas mažėja ir įsisotina ties  $j_s$ . Kaip matome, prijungus stipresnį elektrinį lauką srovė anksčiau pasiekia soties vertę.



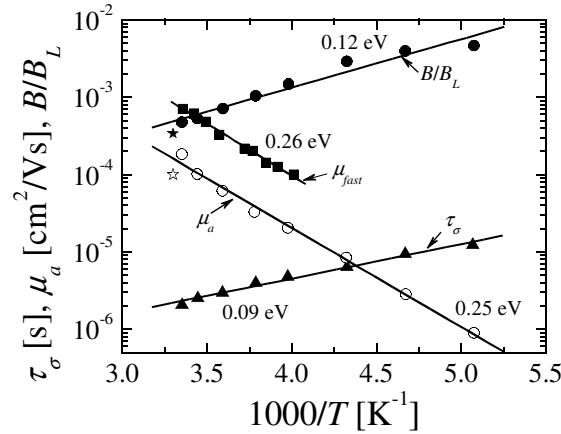
47 pav. Dvigubos injekcijos srovės kinetikos ir ambipolinio lėkio trukmės prie skirtingų įtampų.



48 pav. Ambipolinio judrio ir  $B/B_L$  priklausomybė nuo elektrinio lauko kambario temperatūroje.

Remiantis gautomis kinetikomis, pasinaudojus (4.51) formule apskaičiuojame kvadratinės krūvininkų rekombinacijos koeficiento santykį su Lanževano koeficientu,

o pasinaudoją (4.50) randamas ambipolinis judris.  $B/B_L$  ir  $t_a$  priklausomybės nuo elektrinio lauko pavaizduotos 48 paveiksle. Ambipolinis judris didėja esant stipresniems elektriniams laukams, tuo tarpu  $B/B_L$  silpnai priklauso nuo lauko.



49 pav.  $B/B_L$ , judrio ir dielektrinės relaksacijos trukmės priklausomybė nuo temperatūros.

$B/B_L$ , judrio ir dielektrinės relaksacijos trukmės priklausomybė nuo temperatūros pavaizduota 49 paveiksle. Čia  $B/B_L$  ir  $\mu_a$  vertės gautos DoI metodu, o  $\tau_\sigma$  ir  $\mu_{fast}$  – foto-CELIV metodu. Pilnavidure žvaigždute pavaizduota kvadratinės rekombinacijos koeficiento vertė išmatuota integrinio TOF metodu, o tuščiavidure žvaigždute foto-CELIV metodu.

Eksperimentiškai gautas  $B/B_L$  santykis rodo, jog kvadratinė rekombinacija yra sumažinta lyginant su Lanževano rekombinacija, o vertės, gautos skirtingais metodais, sutampa. Sumažinta kvadratinė krūvininkų rekombinacijos vertė rodo, jog elektronai ir skylutės medžiagoje keliauja skirtingais keliais.

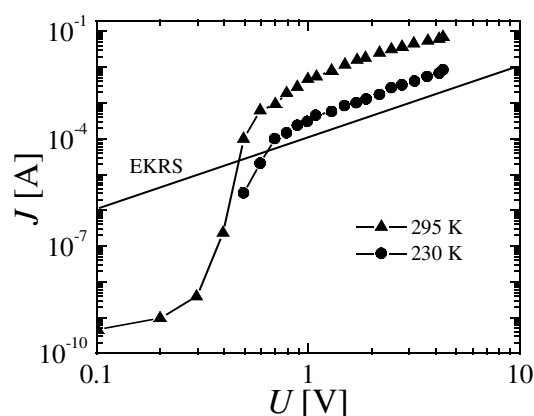
Iš temperatūrinių matavimų matome, jog kvadratinės rekombinacijos koeficiento aktyvacijos energija mažesnė už Lanževano rekombinaciją 0,12 eV. Remiantis Adrianseno ir Arkhipovo modeliu, pagal kurį atsitiktiniame potencialiniame lauke elektronai ir skylutės juda skirtingais keliais,

$$B \propto B_L \exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right), \text{ kur } \Delta \text{ yra vidutinis rekombinacijos barjero aukštis [55]. Tada}$$

mažėjant temperatūrai  $B/B_L$  santykis turėtų mažėti, tačiau gauti rezultatai rodo priešingai: mažėjant temperatūrai  $B/B_L$  santykis didėja. Didesnė elektronų ir skylių judrio aktyvacijos energija ( $\Delta_\mu = 0,25$  eV) nei laidumo aktyvacija ( $\Delta_\sigma = 0,09$  eV) rodo, jog esant krūvininkų šuoliavimui be prilipimų dreifinis judris ( $\Delta_\mu \approx \Delta_\sigma$ ) apsprendžia Lanževano rekombinacijos aktyvaciją. Net ir tuo atveju kambario temperatūroje  $\Delta$  turėtų būti didesnė už 0,2 eV, todėl tikėtina, jog kvadratinė rekombinacija dalinai vyksta tuneliuojant per RR-P3HT / PCBM sandūrą.

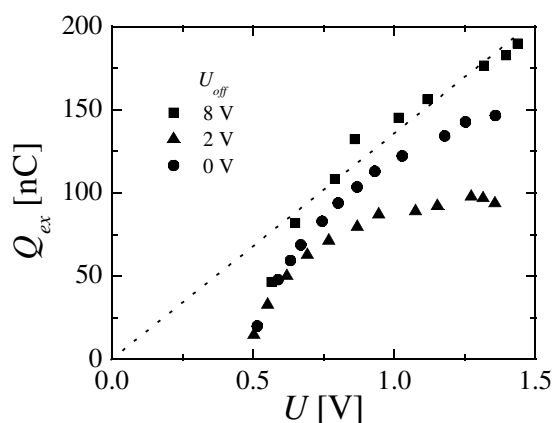
### 5.1.2 Izoliatoriuje

Krūvininkų pernašos ir rekombinacijos savybėms izoliatoriuje nustatyti buvo naudojami 1,4  $\mu\text{m}$  ir 2,6  $\mu\text{m}$  storio bandiniai. Plonesniojo bandinio voltamperinė charakteristika pavaizduota 50 paveiksle. Čia ištisine linija pavaizduota teoriškai suskaičiuota EKRS srovė, kai greitesnių krūvininkų judris  $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Esant prijungtai mažai įtampai srovė yra nulemta krūvininkų difuzijos. Kai įtampa viršija 0,5 V, srovė proporcinga įtampos kvadratui  $j \propto U^2$ , t.y., dviguba injekcija į izoliatorių, kuriame srovę riboja kvadratinė krūvininkų rekombinacija [43]. Eksperimentiškai išmatuota srovė daug kartų didesnė už EKRS srovę, kadangi kvadratinė krūvininkų rekombinacija yra mažesnė palyginus su Lanževano rekombinacija.



50 pav. Voltamperinė charakteristika, izoliatorinis režimas ( $d = 1,4 \mu\text{m}$ ), EKRS srovė suskaičiuota, kai greitesnių krūvininkų judris  $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

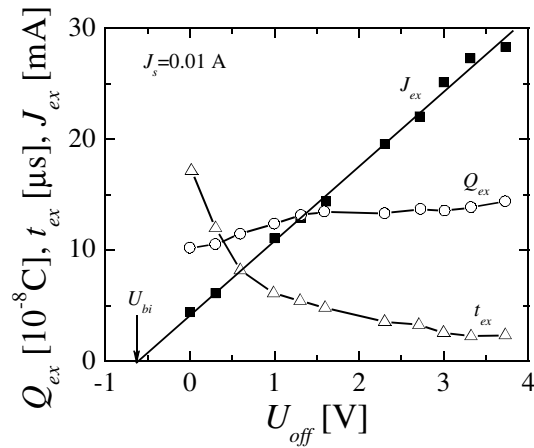
Siekiant išsiaiškinti ištraukto arba rekombinavusio krūvio kiekį, buvo išmatuota ištraukto krūvio priklausomybė nuo įtampos laidžiąja kryptimi  $U$  esant skirtingoms ištraukimo įtampoms  $U_{off}$ . Šio eksperimento principinė schema pavaizduota 43 paveiksle, o gauti rezultatai 51 paveiksle. Matuojant  $Q_{ex}$  injektuojančio impulso trukmė buvo parenkama tokia, kai ilginant injektuojančio impulso trukmę ištrauktas krūvis nebedidėja (žr. 53 pav.). Punktyrinė linija rodo teorinę ištraukto krūvio priklausomybę nuo injektuojančios įtampos, kadangi remiantis (4.40) formule  $j \propto U^2$ , o  $j \propto Qv$  ir  $v \propto U$  (čia  $v$  – krūvininkų dreifo greitis), tai gauname, jog ištrauktas krūvis turi būti proporcingas injektuojančiai įtampai  $Q_{ex} \propto U$ . Kaip matome, eksperimentiniai rezultatai labiausiai skiriasi nuo teorinių esant mažoms ištraukimo įtampoms. Tai yra dėl to, kad reikia daugiau laiko krūvininkams ištraukti. Vadinasi, yra ir daugiau laiko krūvininkams rekombinuoti. Esant didelei ištraukimo įtampai, kai injekcinė įtampa didesnė už 0,6 V, ištrauktas krūvis tiesiškai priklauso nuo įtampos, t.y., didžioji dauguma injektuotų krūvininkų ištraukiami, kol jie nespėjo rekombinuoti.



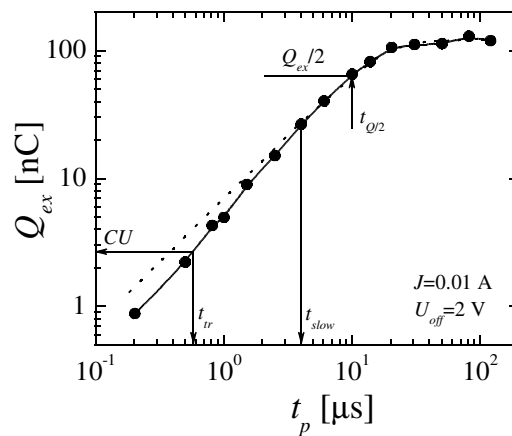
51 pav. Ištraukto krūvio priklausomybė nuo injektuojančios įtampos, esant skirtingoms ištraukimo įtampos vertėms. Punktyrinė linija rodo teorinę ištraukto krūvio priklausomybę nuo injektuojančios įtampos ( $d = 1,4 \mu\text{m}$ ).

Ištraukto krūvio priklausomybė nuo ištraukimo įtampos pavaizduota 52

paveiksle. Čia matome, jog didinant ištraukimo įtampą iš pradžių  $Q_{ex}$  didėja, bet esant didesnėms įtampoms išsotina. Tai dar kartą patvirtina, jog didžioji dauguma injektuotų krūvininkų ištraukiami, kol jie dar nerekombinavę.



52 pav. Ištraukto krūvio, ištraukimo trukmės bei ištraukimo srovės priklausomybė nuo ištraukimo įtampos ( $d = 1,4$  mm).



53 pav. Ištraukto krūvio priklausomybė nuo injektuojančio impulso trukmės ( $d = 1,4$  mm).

Ekstrakcijos trukmė mažėja didinant ištraukimo įtampą, kadangi esant didesnei ištraukimo įtampai reikia mažiau laiko ištraukti visą krūvininkų rezervuarą.

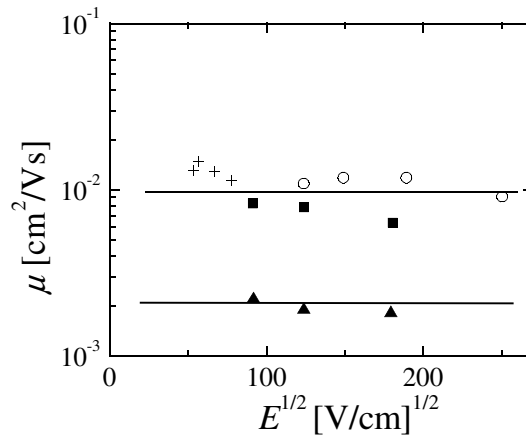
Vidinę įstatytą įtampą  $U_{bi}$  galima suskaičiuoti iš tiesinės ištraukimo srovės priklausomybės nuo ištraukimo įtampos. Ekstrapoliuojant šia tiesę, kai  $J_{ex} = 0$  A, gaunam  $U_{bi} = 0,65$  V.

Ištraukto krūvio priklausomybė nuo injektuojančio impulso trukmės pavaizduota 53 paveiksle. Ištrauktas krūvis  $Q_{ex} \gg CU$  patvirtina, jog kvadratinės rekombinacijos koeficientas yra mažesnis už Lanžveno rekombinacijos koeficientą. Esant trumpiems injektuojantiems impulsams ištrauktas krūvis beveik tiesiškai priklauso nuo impulso ilgio, tačiau esant ilgiems įsisotina dėl krūvininkų kvadratinės rekombinacijos. Todėl kvadratinės rekombinacijos koeficientą galima suskaičiuoti pagal (4.46) formulę. Įsistatę vertes gaunam  $B = 2,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , kai  $E = 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$ . Tačiau ne tik kvadratinės rekombinacijos koeficientą galima suskaičiuoti iš šios priklausomybės, bet ir krūvininkų dreifinį judrį. Abiejų judrių suma ( $\mu_n + \mu_p$ )

skaičiuojama radus impulso trukmę, kai  $Q_{ex} = CU$ , tada  $t_p \approx \frac{d^2}{(\mu_n + \mu_p)U}$ .

Lėtesniųjų krūvininkų judris randamas iš taško, kai eksperimentiniai ištraukto krūvio taškai tenkina šį dėsnį:

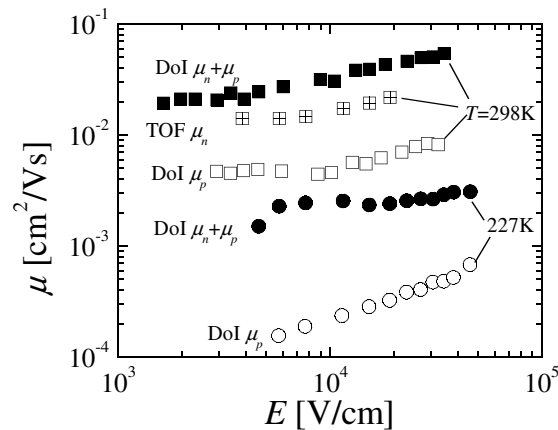
$$Q_{ex}(t_p) = \int_{t_p}^{\infty} J_{ex}(t) dt = Q_s \tanh\left(\frac{B Q_s t_p}{e d}\right). \quad (5.1)$$



54 pav. Judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko šaknies:  $\mu_n$  išmatuota CELIV metodu (+),  $\mu_n$  išmatuota TOF metodu (○).  $\mu_n + \mu_p$  išmatuota DoI metodu (■), lėtesniųjų krūvininkų  $\mu_p$  išmatuota DoI metodu (▲) ( $d = 1,4 \mu\text{m}$ ).

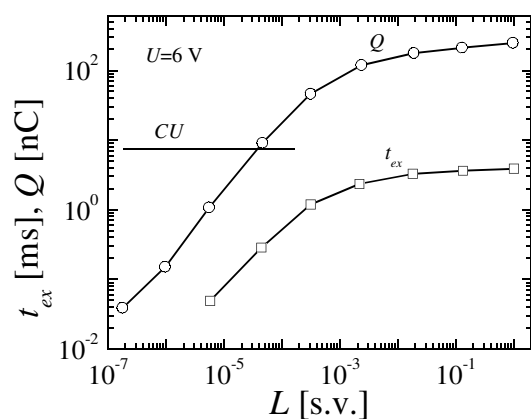


Dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko šaknies, gauto matuojant ištraukto krūvio priklausomybę nuo impulso ilgio, pavaizduota 54 paveiksle, o judrio vertės suskaičiuotos iš srovės kinetikų 55 paveiksle. Kaip matome, 54 paveiksle elektronų dreifinio judrio vertės, gautos skirtingais metodais, sutampa ir nuo lauko silpnai priklauso. Skylių dreifinis judris nustatytas tik apytiksliai, kadangi foto-CELIV metodu maksimumas, atitinkantis lėtesniųjų krūvininkų judrį, nestebimas. Judrių sumos ( $\mu_n + \mu_p$ ) vertė gauta DoI metodu yra dvigubai didesnė už TOF metodu gautą vertę. Tai gali būti paaiškinta judrio priklausomybe nuo krūvininkų tankio [56], kuris matuojant DoI metodu yra didesnis nei TOF.

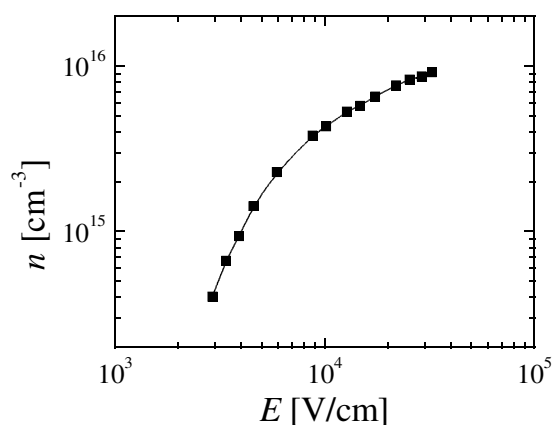


55 pav. Judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio skirtingose temperatūrose ( $d = 2,6 \mu\text{m}$ ).

Kvadratinės rekombinacijos koeficiento vertėms patikrinti buvo naudojamas integrinis TOF metodas. Šiuo metodu gautos ištraukto krūvio ir ekstrakcijos srovės priklausomybė nuo žadinančios spinduliuotės intensyvumo pavaizduota 56 paveiksle. Čia matome, jog ekstrakcijos trukmė ir ištrauktas krūvis, esant dideliame žadinančios spinduliuotės intensyvumui išsotina, o  $Q_{ex}$  dešimtis kartų viršija CU vertę. Pasinaudoję (4.18) formule suskaičiuojam kvadratinės rekombinacijos koeficiento vertę  $B = 3,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Ši vertė nedaug skiriasi nuo DoI metodu gautos vertės, kadangi integrinio TOF metodu kvadratinės rekombinacijos vertė yra gauta, kai  $E = 0$ .

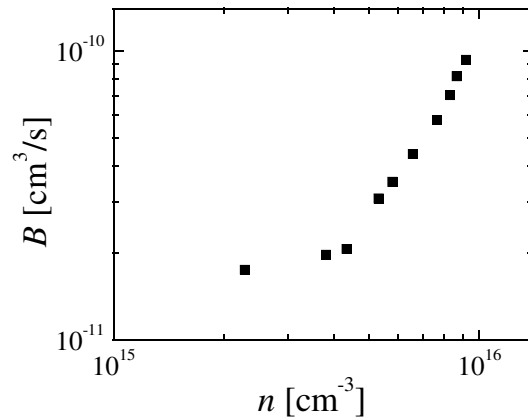


56 pav. Ištraukto krūvio ir ekstrakcijos srovės priklausomybė nuo žadinančios spinduliuotės intensyvumo (gauta integrinio TOF metodu,  $d = 1,4 \mu\text{m}$ ).

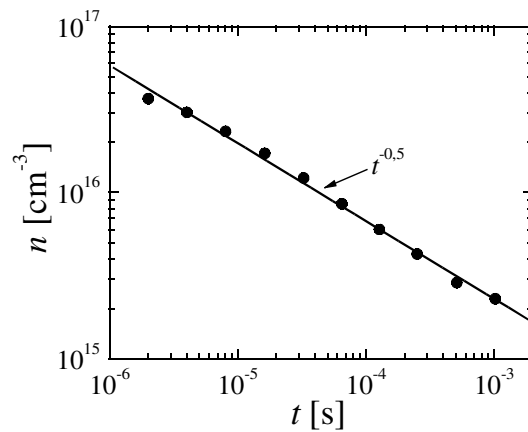


57 pav. Krūvininkų tankio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio ( $d = 2,6 \mu\text{m}$ ).

Krūvininkų tankio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio ir krūvininkų kvadratinės rekombinacijos koeficiento priklausomybė nuo krūvininkų tankio pavaizduota 57 ir 58 paveiksluose. Čia krūvininkų tankis suskaičiuotas iš voltamperinės charakteristikos. Remiantis sugerties spektroskopijos metodu yra nustatyta, jog panašiai kaip Ože rekombinacijoje  $B = \gamma$ , kur  $\gamma$  yra Ože rekombinacijos koeficientas, kvadratinė krūvininkų rekombinacija priklauso nuo krūvininkų tankio [57].



58 pav. Krūvininkų kvadratinės rekombinacijos koeficiento priklausomybė nuo krūvininkų tankio ( $d = 2,6 \mu\text{m}$ ).



59 pav. Krūvininkų tankio priklausomybė nuo laiko trukmės po sužadavimo ( $d = 2,6 \mu\text{m}$ ).

Ožė rekombinacijos atveju po trumpo šviesos impulso krūvininkų tankis kinta dėsniau

$$n(t) = \left( \frac{1}{n_0^2} + \frac{\gamma t}{2} \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (5.2)$$

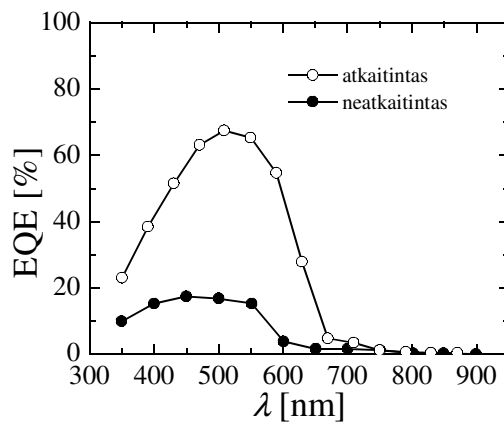
o dvigubos injekcijos atveju  $n \propto U^{\frac{2}{3}}$ . Foto-CELIV metodu gauta krūvininkų tankio priklausomybė gerai tenkina (5.2) (žr. 59 pav.) ir patvirtina, kad  $B$  priklauso nuo krūvininkų tankio.

Taigi dvigubos injekcijos metodu buvo išmatuota krūvininkų kvadratinės rekombinacijos koeficiento vertė, elektronų ir skylių judrio sumos vertė bei skylių judris. Nustatyta, kad kvadratinė krūvininkų rekombinacija organiniuose saulės elementuose mažesnė palyginus su Lanževano rekombinacija ir priklauso nuo krūvininkų tankio. Be to, judrio ir kvadratinės rekombinacijos koeficiento vertės buvo patikrintos kitais metodais, o gauti rezultatai sutampa.

## 5.2 Atkaitinimo įtaka organinių saulės elementų savybėms

Yra žinoma, kad atkaitinimo metu pasikeičia medžiagų morfologija. Dėl to padidėja saulės elementų su tūrine heterosandūra efektyvumas. Siekiant išsiaiškinti, kaip pasikeičia krūvio pernašos ir rekombinacijos savybės, buvo tyrinėjami du RR-P3HT / PCBM bandiniai, pagaminti iš chloroformo tirpalo, iš kurių vienas buvo atkaitintas, o kitas – neatkaitintas. Bandinių storiai buvo apie 250 nm. Krūvio pernašos ir rekombinacijos savybėms nustatyti buvo naudojami lėkio trukmės ir dvigubos injekcijos metodai.

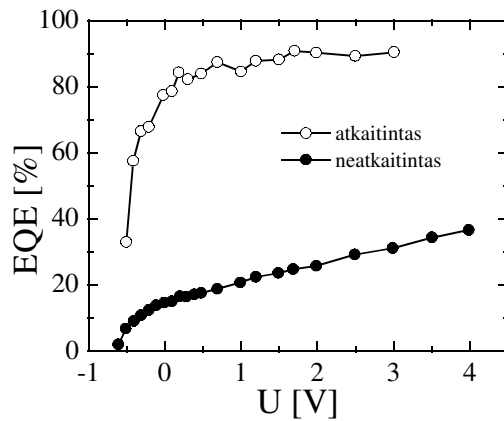
Išorinio kvantinio efektyvumo (EQE) priklausomybė nuo bangos ilgio pavaizduota 60 paveiksle. Kaip matome, EQE spektras vienodas tiek atkaitintame, tiek neatkaitintame bandinyje, tačiau EQE amplitudė yra apie 5 kartus mažesnė neatkaitintame bandinyje. Tai rodo, kad neatkaitintame bandinyje krūvininkų rekombinacija yra didesnė nei atkaitintame.



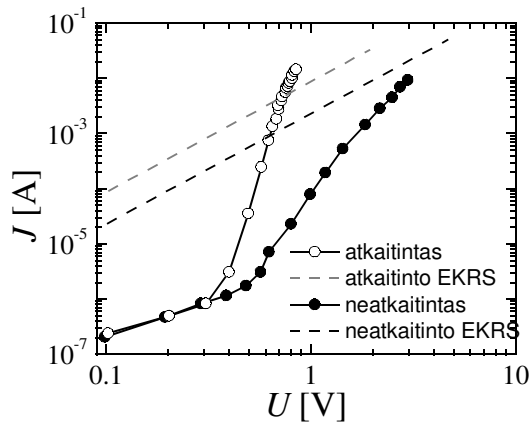
60 pav. Išorinio kvantinio efektyvumo priklausomybė nuo bangos ilgio.

Siekiant išsiaiškinti krūvio generacijos, pernašos ir rekombinacijos skirtumus buvo atlikti EQE matavimai esant skirtingoms prijungtoms įtampoms bandinius apšviečiant mažo intensyvumo stipriai sugeriamo šviesa. Šios priklausomybės pavaizduotos 61 paveiksle. Kai prie bandinių prijungta įtampa  $U = 0$  V, bandiniai veikia kaip saulės elementai, ir krūvininkai juda veikiami vidinio elektrinio lauko.

Atkaitintuose bandiniuose stebimas greitas EQE augimas ir įsisotinimas ties 90 % verte. Tai rodo, kad krūvio generacijos ir ekstrakcijos efektyvumas artimas vienetui. Tačiau neatkaitintame bandinyje stebima stipri EQE priklausomybė nuo įtampos, o įsisotinimas nestebimas. Šiame bandinyje, kaip ir daugumoje gryną  $\pi$  konjuguotų polimerų, stebima stipri krūvio generacijos efektyvumo priklausomybė nuo elektrinio lauko, kuriuose stiprus elektrinis laukas reikalingas eksitonams suardyti.

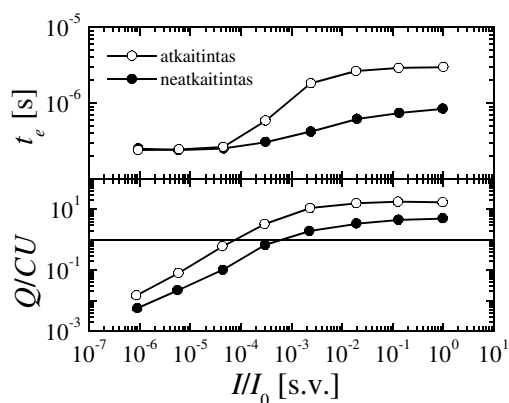


61 pav. Išorinio kvantinio efektyvumo priklausomybė nuo prijungtos įtampos užtvarine kryptimi.



62 pav. Voltamperinės charakteristikos ir erdvinio krūvio ribotos srovės priklausomybė nuo įtampos.

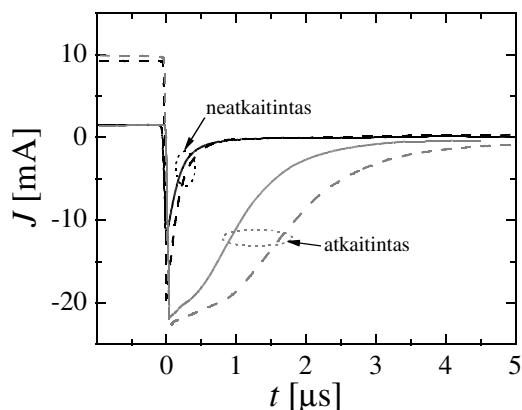
Eksperimentiškai išmatuotos voltamperinės charakteristikos ir suskaičiuotos erdvinio krūvio ribotos srovės priklausomybės nuo įtampos pavaizduota 62 paveiksle. EKRS srovė suskaičiuota remiantis (3.15) formule, kurioje greitesniųjų krūvininkų dreifinio judrio vertės buvo išmatuotos TOF metodu. Atkaitintam bandiniui  $\mu = 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , neatkaitintame  $\mu = 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Atkaitintojo bandinio srovė keletą eilių didesnė už neatkaitinto ir viršija EKRS srovę, tuo tarpu neatkaitinto bandinio srovė mažesnė už EKRS srovę ir pasiekia EKRS srovę tik prie didelių laukų. Tokia didelė srovė atkaitintame bandinyje yra dėl dvigubos krūvininkų injekcijos į bandinį. Šiuo atveju elektrodai neberiboja krūvininkų injekcijos, bet riboja krūvininkų rekombinaciją tūryje [43].



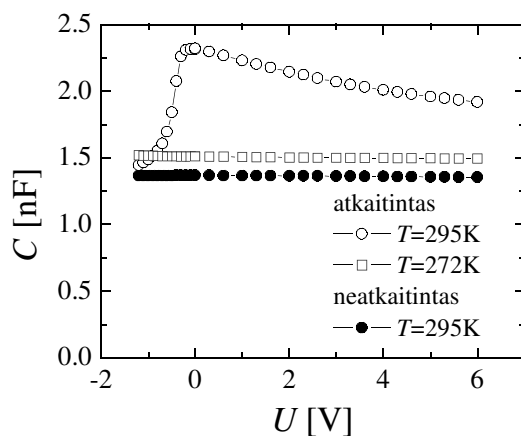
63 pav. Ekstrakcijos trukmės ir ištraukto krūvio priklausomybė nuo žadinančios spinduliuotės intensyvumo.

Krūvio rekombinacijos parametrą nustatyti naudojamas didelio šviesos intensyvumo TOF metodas. Ekstrakcijos trukmės ir ištraukto krūvio  $Q_e$ , normuoto į  $CU$ , priklausomybė nuo žadinančios spinduliuotės intensyvumo  $I/I_0$  pavaizduota 63 paveiksle. Esant mažiems intensyvumams ištrauktas krūvis didėja tiesiškai abiejuose bandiniuose, tačiau didinant intensyvumą (šimtai  $\text{mJ cm}^{-2}$ ) ištrauktas krūvis išsotina dėl kvadratinės krūvininkų rekombinacijos. Atkaitintame bandinyje ištrauktas krūvis 20 kartų viršija  $CU$ , tuo tarpu neatkaitintame tik 5 kartus, be to, ekstrakcijos trukmė atkaitintame bandinyje 10 kartų didesnė nei neatkaitintame. Įstačius šias vertes į (4.20) formulę gaunamas kvadratinės krūvininkų rekombinacijos santykis su Lanževeno

rekombinacija  $\frac{B}{B_L} = 10^{-4}$  atkaitintam bandiniui. Neatkaitinto bandinio rekombinacijos koeficientą įvertinti sudėtinga, kadangi esant tūrinei fotogeneracijai plonuose sluoksniuose, kuriuose vyrauja Lanževano rekombinacija, galima ištraukti net 7 kartus daugiau krūvininkų nei  $CU$ .



64 pav. Dvigubos injekcijos ir ekstrakcijos srovės kinetikos (ištinės linijos 2 mA ir punktyrinės – 10 mA injekcinė srovė).



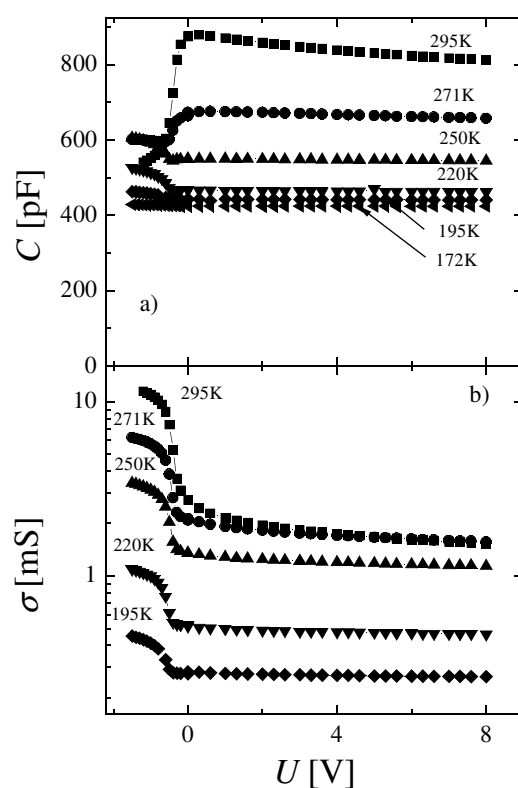
65 pav. Talpos priklausomybė nuo prijungtos įtampos užtvarine kryptimi.

Dvigubos injekcijos metodas taip pat leidžia įvertinti rekombinacijos koeficientą esant dideliame krūvininkų tankiui. Injektuotų krūvininkų ištraukimo



kinetikos pavaizduotos 64 paveiksle: ištisine linija pavaizduotos kinetikos, kai injekcinė srovė 2 mA, o punktyrinė – 10 mA. Srovės ištraukimo kinetika suintegruojama, ir gautas krūvis lyginamas su  $CU$ . Neatkaitintame bandinyje ištrauktas krūvis nepriklauso nuo injektuojančios srovės ir apytiksliai lygus  $CU$ . Tuo remiantis galima teigti, kad šiame bandinyje vyrauja Lanževano rekombinacija. Atkaitinto bandinio ištrauktas krūvis 10 kartų didesnis už  $CU$ . Įstačius skaitines vertes

į (4.46) formulę gaunam  $\frac{B}{B_L} = 10^{-4}$ , kaip ir didelio intensyvumo matavimuose.



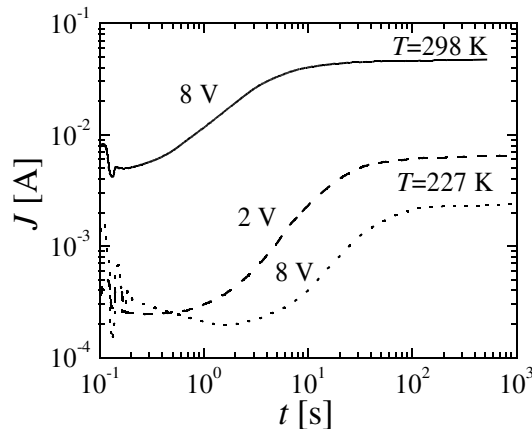
66 pav. Talpos (a) ir laidumo (b) priklausomybė nuo prijungtos įtampos (užtvarine kryptimi) esant skirtingoms temperatūroms 1,4  $\mu\text{m}$  bandinyje.

Matuojant atkaitintų bandinių talpą buvo pastebėtas talpos padidėjimas. Siekiant išsiaiškinti talpos padidėjimo priežastį, buvo pagaminti panašaus storio (neatkaitintas – 270 nm, atkaitintas – 284 nm) bandiniai iš chloroformo tirpalo. Talpos priklausomybė nuo prijungtos užtvarinės įtampos pateikta 65 paveiksle.

Bandinių talpa buvo išmatuota 295 K ir 272 K temperatūroje naudojant 1 MHz talpos tiltą. Neatkaitinto bandinio talpa nepriklauso nuo prijungtos įtampos ir temperatūros ir yra lygi geometrinei bandinio talpai. Tačiau atkaitinto bandinio talpa priklauso nuo prijungtos įtampos kambario temperatūroje, o 272 K temperatūroje nepriklauso ir yra lygi geometrinei talpai.

Talpos ir laidumo priklausomybė nuo prijungtos įtampos (užtvarine kryptimi) pavaizduota 66 paveiksle. Atkaitintas 1,4  $\mu\text{m}$  storio bandinys buvo matuojamas talpos tiltu skirtingose temperatūrose. Jeigu įtampa prijungta užtvarine kryptimi, bandinio laidumą nulemia pusiausvyriniai krūvininkai. Stebimas nedidelis laidumo mažėjimas yra dėl dalies pusiausvyrinių krūvininkų ištraukimo.

Panašias talpos priklausomybes nuo įtampos skirtingose temperatūrose stebėjo ir kiti mokslininkai [58][59][60], Jie šias savybes aiškino krūvininkų prilipimu. Tačiau dvigubos injekcijos kinetikose (žr. 67 pav.) prilipimas nestebimas, kadangi nėra prilipimui būdingo srovės kinetikos pasikeitimo, kaip rodo teoriniais skaičiavimai 24, 25 ir 26 paveiksluose.



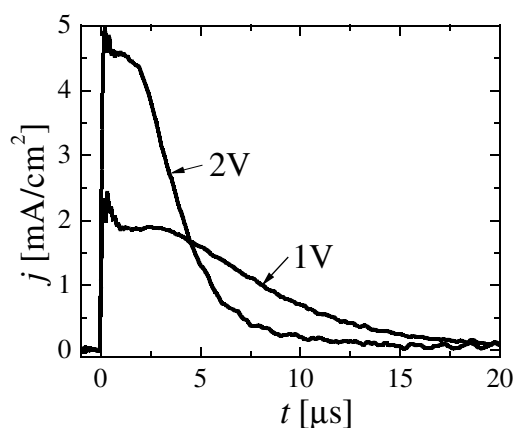
67 pav. Dvigubos injekcijos kinetikos esant skirtingoms injekcijos įtampoms ( $d = 2,6\ \mu\text{m}$ ).

Taigi išmatavus RR-P3HT / PCBM atkaitintus ir neatkaitintus saulės elementus įvairiais matavimo metodais pademonstravome, kad atkaitinimo metu pasikeitusi medžiagos morfologija įtakoja saulės elemento efektyvumą, krūvio

pernašos ir rekombinacijos savybes. Voltamperinės charakteristikos ir dvigubos injekcijos metodas rodo, jog neatkaitintuose saulės elementuose vyrauja Lanževano rekombinacija. Mažas kvantinis efektyvumas ir stipri jo priklausomybė nuo elektrinio lauko rodo, jog yra Onzagerio generacijos mechanizmas. Tačiau didelio intensyvumo lėkio trukmės ir dvigubos injekcijos metodai rodo jog atkaitintuose saulės elementuose vyrauja sumažinta  $10^4$  kartų kvadratinė rekombinacija palyginus su Lanževano rekombinacija. Dreifinis judris taip pat 10 kartų didesnis atkaitintuose saulės elementuose.

### 5.3 $\text{TiO}_2$ / RR-P3HT sandūros įtaka krūvininkų fotogeneracijai ir rekombinacijai

$\text{TiO}_2$  ir organinės medžiagos heterosandūra yra tinkama sandara fotovoltiniams įrenginiams [27][61][62].  $\text{TiO}_2$  yra geras elektronų akceptorius, o polimeras – gera skylių transportinė medžiaga.  $\text{TiO}_2$  / RR-P3HT sandūra lemia fotogeneruotų eksitonų disociaciją į laisvuosius krūvininkus. Mano tikslas išsiaiškinti  $\text{TiO}_2$  / RR-P3HT sandūros įtaką krūvininkų fotogeneracijai ir rekombinacijai.

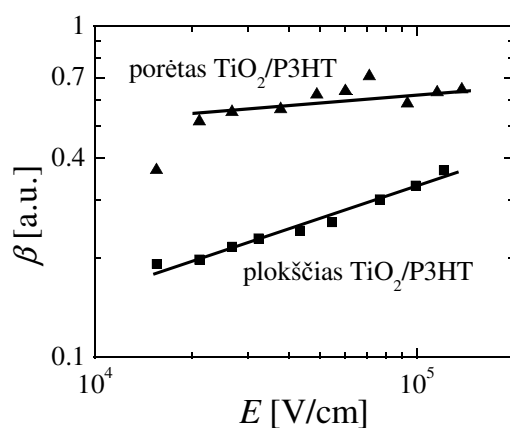


68 pav. Porėto  $\text{TiO}_2$  bandinio TOF srovės kinetikos esant skirtingoms įtampoms.

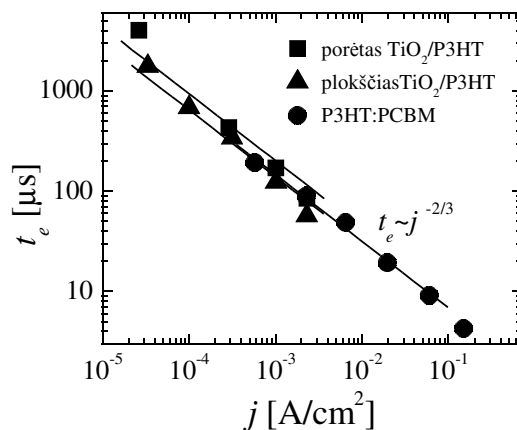
Eksperimente buvo naudojami bandiniai su porėtu ir plokščiu  $\text{TiO}_2$  sluoksniu. Kvantinis efektyvumas ir krūvininkų dreifinis judris buvo matuojami integrinio bei diferencinio TOF [47] metodais bei dvigubos injekcijos metodu buvo išmatuota krūvininkų rekombinacijos savybės. Krūvininkų fotogeneravimui buvo naudojamas 600 ps Nd:YAG ( $h\nu = 2,3$  eV) lazeris.

Mažo krūvio srovės kinetikos pavaizduotos 68 paveiksle. Kai krūvininkai praeina per visą bandinį, srovės kinetikose gerai matomas lūžis. Šis elgesys rodo, jog krūvininkai fotogeneruojami tik  $\text{TiO}_2$  / RR-P3HT sandūroje. Jeigu krūvininkai būtų fotogeneruoti visame tūryje, tai srovės kinetikoje lūžio nebūtų, o būtų tik tolydus srovės mažėjimas. Skylių judris  $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  suskaičiuotas iš lėkio trukmės ir jis silpnai priklauso nuo elektrinio lauko stiprio.

Fotojautris porėtuose  $\text{TiO}_2$  bandiniuose buvo didesnis palyginus su plokščiu  $\text{TiO}_2$ . Kvantinio efektyvumo  $\beta$  priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio pavaizduota 69 paveiksle. Čia matome, jog porėtame  $\text{TiO}_2$  bandinyje kvantinis efektyvumas silpniau priklauso nuo elektrinio lauko stiprio nei plokščiam  $\text{TiO}_2$ . Didesnis fotojautris ir silpnesnė priklausomybė nuo elektrinio lauko rodo, jog porėtame  $\text{TiO}_2$  bandinyje krūvininkai geriau atskiriami dėl didesnio sandūros ploto.



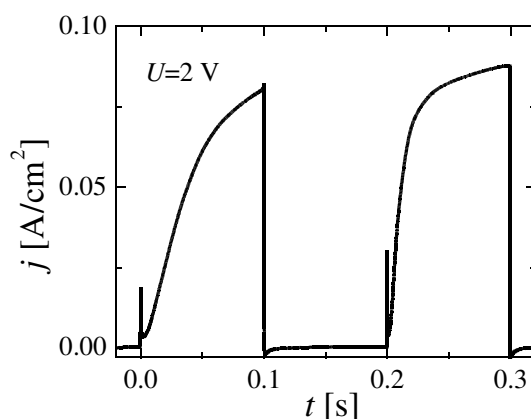
69 pav. Kvantinio efektyvumo priklausomybė nuo prijungto elektrinio lauko stipriu.



70 pav. Ekstrakcijos trukmės priklausomybė nuo ekstrakcijos srovės.

Matuojant integrinio TOF metodika, krūvininkų rezervuaras, sukurtas trumpu lazerio impulsu, ištraukiamas per laiko trukmę  $t_e$ , kurią nustatome iš signalų skirtumo

pusės aukštyje, kai yra mažas ir didelis  $L$ . Esant tiesinei rekombinacijai  $t_e \sim \ln L$ . Kai tiesinės rekombinacijos nėra,  $t_e \sim L$ , ir išsotina, kai rekombinacija yra bimolekulinė ar trimolekulinė. Esant Lanževano rekombinacijai, kuri yra tipiška organinėms medžiagoms,  $t_e$  artėja prie nulio, kadangi ištrauktas krūvis negali viršyti  $CU$  [63]. Jeigu krūvininkų rekombinacija yra sumažinta palyginus su Lanževano rekombinacija, tada  $t_e \gg t_{tr}$ . Rekombinacijos mechanizmą galima nustatyti iš ekstrakcijos trukmės priklausomybės nuo ekstrakcijos srovės  $j_e$ . Esant kvadratinei rekombinacijai  $t_e \sim j_e^{-1/2}$ , o trimolekulinei –  $t_e \sim j_e^{-2/3}$ . Eksperimentiškai ekstrakcijos srovės dydis parenkamas keičiant apkrovos varžą. Kaip matome, 70 paveiksle eksperimentiniai  $t_e$  rezultatai patvirtina trimolekulinę (Ože tipo) krūvininkų rekombinaciją esant paviršinei ir tūrinei fotogeneracijai, o vertės yra panašios porėtiems ir plokštiems  $TiO_2$  bandiniams. Tokio pat tipo rekombinacija buvo stebėta ir RR-P3HT / PCBM tūrinėse heterosandūrose.



71 pav. Porėto  $TiO_2$  bandinio dvigubos injekcijos srovės kinetika.

Kitas nepriklausomas būdas įvertinti krūvininkų rekombinacijos koeficientą yra dvigubos injekcijos metodas [20]. Lanževano rekombinacijos atveju laidžiaja kryptimi injektuoti krūvininkai pilnai rekombinuoja praeidami atstumą tarp elektrodų. Srovės kinetika tokia pati kaip erdvinio krūvio ribotos srovės kinetika, kai srovės maksimumas atitinka abiejų krūvininkų judrių sumą. Esant sumažintai krūvininkų rekombinacijai, po lėtesniųjų krūvininkų lėkio trukmės srovė pradeda didėti, ir dėl rekombinacijos srovės dydis išsotina. Toks srovės didėjimas matomas 71 paveiksle.

Antrajame impulse matome jog srovė pradeda augti ankščiau ir greičiau palyginus su pirmuoju impulsu. Taip yra dėl to, kad pirmojo impulso metu užpildomi krūvininkų prilipimo lygmenys, o antrojo impulso metu krūvininkų prilipimo lygmenų yra žymiai mažiau. Krūvininkai prilimpa  $\text{TiO}_2 / \text{RR-P3HT}$  sandūros aplinkoje (gryname polimere krūvininkų prilipimas nestebimas). Elektronų judris polimere  $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  buvo nustatytas iš dvigubos injekcijos srovės kinetikos maksimumo, prilipimo lygmenų tankis  $n_t \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  iš srovės kilimo laiko skirtumo tarp pirmo ir antro impulsų.

Taigi ištyrus porėtas ir plokščias heterosandūras tarp  $\text{TiO}_2$  ir RR-P3HT, TOF bei DoI srovės kinetikų metodais nustatyta, kad fotogeneruoti krūvininkai yra atskiriami  $\text{TiO}_2 / \text{RR-P3HT}$  sandūros aplinkoje. Bandiniuose su porėtu  $\text{TiO}_2$  krūvininkų fotogeneracijos efektyvumas silpniau priklauso nuo elektrinio lauko stiprio nei bandiniuose su plokščiu  $\text{TiO}_2$ . Krūvininkų rekombinacija yra trimolekulinė ir sumažinta palyginus su Lanževeno rekombinacija, o vertės yra panašios tiek porėtuose, tiek plokščiuose  $\text{TiO}_2$  bandiniuose. Krūvininkų prilipimas į prilipimo lygmenis buvo stebėtas bandiniuose tik su porėtu  $\text{TiO}_2$ .

## IŠVADOS

1. Dėl atkaitinimo metu pasikeitusios medžiagos morfologijos kvantinis efektyvumas ir krūvininkų dreifinis judris padidėja, o krūvininkų rekombinacija sumažėja.
2. Efektyviuose saulės elementuose kvadratinė krūvininkų rekombinacija yra sumažėjusi palyginus su Lanzeveno rekombinacija ir priklauso nuo krūvininkų tankio.
3. Saulės elementuose su titano oksido ir polimero sandūra didesnis kvantinis efektyvumas bei krūvininkų prilipimas stebimas bandiniuose su porėtu TiO<sub>2</sub>. Trimolekulinė krūvininkų rekombinacija stebima bandiniuose tiek su porėtu, tiek su plokščiu TiO<sub>2</sub> sluoksniu.



## Literatūros sąrašas

- [1] A.E. Becquerel, Comt. Rend. Acad. Sci. **9**, 561 (1839).
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, Chem. Commun **16**, 578 (1977).
- [3] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. **39**, 1098 (1977).
- [4] L. Lauchlan, S. Etemad, T. C. Chung, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. B **24**, 3701 (1981).
- [5] H. Hoppe, T. Glatzel, M. Niggemann, W. Schwinger, F. Schaeffler, A. Hinsch, M. Ch. Lux-Steiner, N. S. Sariciftci, Thin Solid Films **511**, 587 (2006).
- [6] A. J. Breeze, Z. Schlesinger, S. A. Carter, P. J. Brock, Phys. Rev. B **64**, 125205 (2001).
- [7] G. Sliaužys, G. Juška, K. Arlauskas, A. Pivrikas, R. Österbacka, M. Scharber, A. Mozer, N. S. Sariciftci, Thin solid films **511**, 224 (2006).
- [8] P. Vemulamada, G. Hao, T. Kietzke, A. Sellinger, Organic Electronics **9**, 661 (2008).
- [9] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, Advanced Materials **18**, 789 (2006).
- [10] M. Reyes-Reyes, K. Kim and D. L. Carroll, Appl. Phys. Lett. **87**, 083506 (2005).
- [11] A. C. Mayer, S. R. Scully, B. E. Hardin, M. W. Rowell, M. D. McGehee, Materials today **10**, 28 (2007).
- [12] S. Juršėnas, *Organinės optoelektronikos prietaisai*, UAB "Progretus"(2008).
- [13] H. Baessler, Phys. Status Solidi B **175**, 15 (1993).
- [14] M. Kuzma, Journal of Physics: Conference Series **30**, 307 (2006).
- [15] L.B. Schein, Philos. Mag. B **65**, 795 (1992).

- [16] M.A. Abkowitz, H. Bassler, and M. Stolka, *Philos. Mag. B* **63**, 201 (1991).
- [17] W.D. Gill, *J. Appl. Phys.* **43**, 5033 (1972).
- [18] A. Miller, J. D. Abrahams, *Phys. Rev.* **120**, 745 (1960).
- [19] A. Mozer, N. Sariciftci, A. Pivrikas, R. Osterbacka, G. Juška, L. Brassat, H. Bassler, *Physical review. B* **71**, 035214 (2005).
- [20] A. Pivrikas, G. Juška, R. Österbacka, M. Westerling, M. Viliunas, K. Arlauskas, H. Stubb, *Physical Review B* **71**, 125205 (2005).
- [21] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Oxford University Press (1982).
- [22] A. Pivrikas, G. Juška, A.J. Mozer, M. Scharber, K. Arlauskas, N.S. Sariciftci, H. Stubb, R. Österbacka, *Physical Review Letters* **94**, 176806 (2005).
- [23] T. Erb, U. Zhokhavets, H. Hoppe, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, *Thin Solid Films* **511**, 483 (2006).
- [24] R. O. Loutfy, J. H. Sharp, C. K. Hsiao, R. Ho, *J. Appl. Phys.* **52**, 5218 (1981).
- [25] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1985).
- [26] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **376**, 498 (2002).
- [27] N.J.Ekins-Daukes, M.Guenette, *Boomerang Transactions* **1**, 10 (2006).
- [28] Suren A. Gevorgyan, Mikkel Jørgensen, Frederik C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **92**, 736 (2008).
- [29] P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele, C. J. Brabec, *Chemistry of materials* **17**, 2175 (2005).
- [30] H. Hoppea, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **19**, 1924 (2004).
- [31] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger F. Wudl, *Science* **258**, 1474 (1992).
- [32] M. Al-Ibrahim, H. K. Roth, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Sensfuss, *Solar*

- Energy Materials & Solar Cells **85**, 13 (2005).
- [33] Chang Heon Yi, Chang Hyun Jeong, Yong Hyuk Lee, Young Wook Ko, Geun Young Yeom, Surface and Coatings Technology **177**, 711 (2004).
- [34] A. Cravino, P. Schilinsky, C. J. Brabec, Advanced Functional Materials **17**, 3906 (2007).
- [35] Y. Nashimoto, M. Hamagaki, Electrical Engineering in Japan **154**, 1 (2006).
- [36] Y. Hayashi, K. Hamada, K. Takagi, A. Takasu, S. Takagi, T. Soga, Energy Conversion Conference Record of the 2006 IEEE Fourth World Conference **1**, 271 (2006).
- [37] G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, Y. Yang, Advanced Functional Materials **17**, 1636 (2007).
- [38] S. Rait, S. Kashyap, P.K. Bhatnagar, P.C. Mathur, S.K. Sengupta, J. Kumar, Solar Energy Materials & Solar Cells **91**, 757 (2007).
- [39] YU Huang-Zhong, PENG Jun-Biao, Chinese Physics Letters **25**, 1411 (2008).
- [40] G. Janssen, A. Aguirre, E. Goovaerts, P. Vanlaeke, J. Poortmans, J. Manca, The European Physical Journal Applied Physics **37**, 287 (2007).
- [41] S. Hugger, R. Thomann, T. Heinzl, T. Thurn-Albrecht, Colloid & Polymer Science **282**, 932 (2004).
- [42] M.A. Lampert, P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, NY(1970).
- [43] R.G. Kepler, Phys. Rev. **119**, 1226 (1960).
- [44] A. Pivrikas, G. Juška, R. Osterbacka, M. Westerling, M. Viliūnas, K. Arlauskas, H. Stubb, Phys. Rev. B **71**, 125205 (2005).
- [45] G. Juška, M. Viliūnas, K. Arlauskas, J. Stuchlik, J. Kočka, Phys. Stat. Sol. (a) **171**, 539 (1999).
- [46] G. Juška, M. Viliūnas, K. Arlauskas, J. Kočka, Phys. Rev. B **51**, 16668 (1995).
- [47] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, J. Kočka, Phys. Rev. Lett. **84**, 4946 (2000).

- [48] G. Juška, N. Nekrašas, K. Genevičius, J. Stuchlik, J. Kočka,, Thin Solid Films **451**, 290 (2004).
- [49] A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, L. Lutsen, D. Vanderzande, R. Österbacka, M. Westerling, G. Juška, Appl. Phys. Lett. **86**, 112104 (2005).
- [50] R.N. Hall, Proc. Inst. Radio Engrs. **40**, 1512 (1952).
- [51] R.H. Dean, Appl. Phys. Lett. **13**, 164 (1968).
- [52] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987).
- [53] R. H. Dean, J. Appl. Phys. **40**, 585 (1969).
- [54] G. J. Adriaenssens, V. I. Arkhipov, Solid State Commun. **103**, 541 (1997).
- [55] C. Tanase, E. J. Meijer, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, Phys. Rev. Lett. **91**, 216601 (2003).
- [56] C. G. Shuttle, B. O'Regan, A. Ballantyne, J. de Mello, J. Durrant, OP2007, Turku, Finland, p. 45.
- [57] J. Parisi, V. Dyakonov, M. Pientka, I. Riedel, C. Deibel, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, Z. Naturforsch, Phys. Sci. A **57**, 995 (2002).
- [58] V. Dyakonov, D. Godovsky, J. Meyer, J. Parisi, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, Synth. Met. **124**, 103 (2001).
- [59] Mei-Na Tsai, T.C. Chang, Po-Tsun Liu, Chung-Wen Ko, Che-jen Chen, Kang-mien Lo, Thin Solid Films **498**, 244 (2006).
- [60] M. Grätzel, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **164**, 3 (2004).
- [61] T. Ishwara, D. D. C. Bradley, J. Nelson, P. Ravirajan, I. Vanseveren, T. Cleij, D. Vanderzande, L. Lutsen, S. Tierney, M. Heeney, I. McCulloch, Appl. Phys. Lett. **92**, 053308 (2008).
- [62] P. Ravirajan, S.A. Haque, D. Poplavskyy, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, J. Nelson, Thin Solid Films **451–452**, 624 (2004).

[63] G. Juška, J. Non-cryst. Solids **137-138**, 401 (1991).

## Padėka

Dėkoju Vilniaus Universiteto Kieto kūno elektronikos katedrai, sudariusiai sąlygas paruošti šį darbą.

Ypatingai norėčiau padėkoti savo darbo vadovui profesoriui G. Juškai už pasiūlytą temą, idėjas, paramą ir konsultacijas.

Norėčiau padėkoti profesoriui R. Österbacka už galimybę dirbti organinės elektronikos grupėje.<sup>1</sup>

Dėkoju profesoriui K. Arlauskui, doc. M. Viliūnui, dr. N. Nekrašui, dr. K. Genevičiui, dokt. A. Baronui ir dokt. G. Juškai už pagalbą, diskusijas, pasiūlymus ir gerai praleistą laiką.

Dėkoju visiems savo bendraautoriams ir bendradarbiams.

Atskirai norėčiau padėkoti savo tėvams ir žmonai už rūpestį, supratingumą bei kantrybę.

---

<sup>1</sup> I also want to thank professor R. Österbacka for the possibility to work in organic electronics group.