

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

VYTENIS PRANCULIS

KRŪVIO PERNAŠOS DINAMIKA ORGANINIUOSE TŪRINĖS
HETEROSANDŪROS SAULĖS ELEMENTUOSE

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Vilnius, 2017

Disertacija rengta 2012-2016 metais Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Mokslinis vadovas – prof. habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija ginama Vilniau universiteto Fizikos mokslo krypties taryboje:

Pirmininkas – prof. habil. dr. Arūnas Krotkus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Nariai:

prof. habil. dr. Gytis Juška (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

prof. habil. dr. Saulius Juršėnas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

prof. dr. Vytautas Karpus (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

dr. Pavlos Manousiadis (St. Andrews universitetas, Škotija, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2017 m. birželio mėn 12 d. 15 val. Fizinių ir technologijos mokslų centro A101 auditorijoje. Adresas: Saulėtekio al. 3, Vilnius, Lietuva. Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2017 m. gegužės mėn. 12 d. Disertaciją galima peržiūrėti Fizinių ir technologijos mokslų centro, Vilniaus universiteto bibliotekoje ir VU interneto svetainėje adresu: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

Įvadas

Saulė neabejotinai yra svarbiausias energijos šaltinis gyvybei žemėje. Energija gaunama iš kitų šaltinių – potvynių, geoterminė bei branduolinė – nublanksta prieš 162 PW krintančius į planetą iš saulės.¹ Žinoma, dėl sąveikos su atmosfera, dalis šios energijos yra atspindima ar išsklaidoma. Visgi žemės paviršių vidutiniškai pasiekia 86 PW. Taigi neturėtų stebinti tai, jog saulės elementai – šią energiją tiesiogiai verčiantys lengvai pasisavinama elektra, yra laikomi vienu geriausių būdų patenkinti keletu TW pasaulinį energijos poreikį. Pasitelkiant šią technologiją įmanoma patenkinti vis augantį elektros poreikį be judančių bei triukšmą skleidžiančių detalių, ilgalaikio radiacinio ar cheminio užterštumo pavojaus.²

Pirmieji žingsniai saulės elementų tyrimuose žengti dar 1877 metais, kuomet W. G. Adamsas kartu su R. Day publikavo straipsnį aprašantį kaip Selenas šviesą tiesiogiai verčia elektros energija.³ Aprašytas procesas toli gražu nepasižymėjo dideliu efektyvumu, tačiau įrodė, jog 1839 metais E. Bekerelio atrastas fotovoltinis efektas gali būti panaudojamas praktikoje. Gausus įvairių sričių mokslininkų dėmesys užtikrino pastovų saulės elementų efektyvumo augimą, o skirtingi požiūriai lėmė vis naujus technologinius sprendimus.

Didžiąją dalį šiuo metu parduodamų saulės elementų sudaro vadinamieji pirmos kartos – silicio – saulės elementai. Iš integruotų mikroprocesorių rinkos atėjusi patirtis, žinios ir gamybinės technologijos lėmė, jog silicio elementai užima daugiau nei 80% pasaulinės rinkos.⁴ Tačiau apie pusę tokių elementų kainos sudaro 200-250 μm storio silicio lakšto kaina. Tai – nepagrįstos išlaidos atsirandančios dėl mechaninių gamybos apribojimų, kadangi saulės spinduliuotei sugerti pakanka keliasdešimties mikronų, o 24% efektyvumą pasiekti įmanoma vos 1 μm storio bandinyje.⁵ Antrosios kartos saulės elementai (amorfino silicio, CIGS, CdTe) siekia sumažinti gamybos išlaidas ploninant aktyviają sritį, o struktūriniam stabilumui pasitelkiant pigius padėklus. Organiniai saulės elementai priskiriami trečiajai kartai. Ši technologija ne tik leidžia gaminti itin plonus elementus, tačiau toliau siekiama mažinti gamybos kaštus naudojant nebrangias organines medžiagas bei pereiti nuo vakuuminių procesų prie tiesioginio spausdinimo.⁶

Naujų medžiagų kūrimas bei gamybos proceso tobulinimas užtikrino stabilų organinių saulės elementų efektyvumo augimą. Didelis dėmesys taip pat buvo skiriamas jau naudojamų medžiagų bei morfologijos tobulinimui siekiant išgauti kuo didesnę krūvininkų judrį. Tuo tarpu nauji proveržiai perovskitinių saulės elementų technologijoje parodė, jog tūrinės sandūros koncepcija išties gali duoti stulbinančių rezultatų bei patvirtino, jog didelis dėmesys krūvininkų transporto optimizavimui skiriamas pagrįstai.

Šio darbo tikslas – nuodugniai ištirti krūvininkų transporto dinamiką tūrinės heterosandūros organiniuose saulės elementuose.

Šiam tikslui pasiekti buvo sprendžiami tokie **uždaviniai**:

1. Ultrasparčiosios TREFISH metodikos matavimais ištirti pradinę krūvininkų atsiskyrimo dinamiką P3TI:PC₇₁BM saulės elementuose įgalinančią stochastinio Šriodingerio lygties modelio optimizavimą.
2. Detaliai aprašyti krūvininkų ištraukimą įvairiuose organinėse tūrinės heterosandūros saulės elementuose pasinaudojus TREFISH bei integruotos fotosrovės matavimų duomenimis, bei skirtingais matematinio modeliavimo metodais.
3. Atliekant TREFISH bei integruotos fotosrovės matavimus, bei pasiremiant matematinio modeliavimo rezultatais, įvertinti morfologijos optimizavimo priedo DIO įtaką krūvininkų ištraukimui PTB7:PC₇₁BM saulės elementuose.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Subalansuotas krūvininkų ištraukimas neužtikrina didžiausio saulės elementų našumo. Efektyvų krūvininkų atskyrimą bei geminalinės rekombinacijos minimizavimą užtikrina aukštas elektronų judris.
2. Tipiniuose polimero-PCBM saulės elementuose elektronų ištraukimas žymiai greitesnis nei skylių.
3. PTB7:PC₇₁BM saulės elementų našumo išaugimą stebimą naudojant DIO priedą gamyboje lemia efektyvesnis krūvininkų atskyrimas, o ne spartesnis krūvininkų ištraukimas.

Medžiagos ir metodika

Disertacijoje pateikiami rezultatai gauti tiriant skirtingus organinius saulės elementus: P3TI:PC₇₁BM, APFO3:PC₆₁BM, TQ1:PC₇₁BM, TQ1:N2200 ir PTB7:PC₇₁BM. Detalūs nagrinėjamų saulės elementų gamybos procesai aprašyti penktajame disertacijos skyriuje.

Eksperimentinės bei analitinės metodikos kiekvienu atveju buvo pasirenkamos atsižvelgiant į disertacijoje aprašomų nagrinėjamų uždavinių specifiką. Esminiai rezultatai pristatomi disertacijoje buvo gauti naudojantis eksperimentiniais TREFISH, integruotos fotosrovės, photo-CELIV, žadinimo-zondavimo metodais bei matematiniais $\mu(t) = \mu^0 t^{-\alpha}$, Monte-Carlo modeliavimais, taip pat sprendžiant Šriodingerio lygtis. Visos naudotos metodikos išsamiai aprašomos ketvirtajame disertacijos skyriuje.

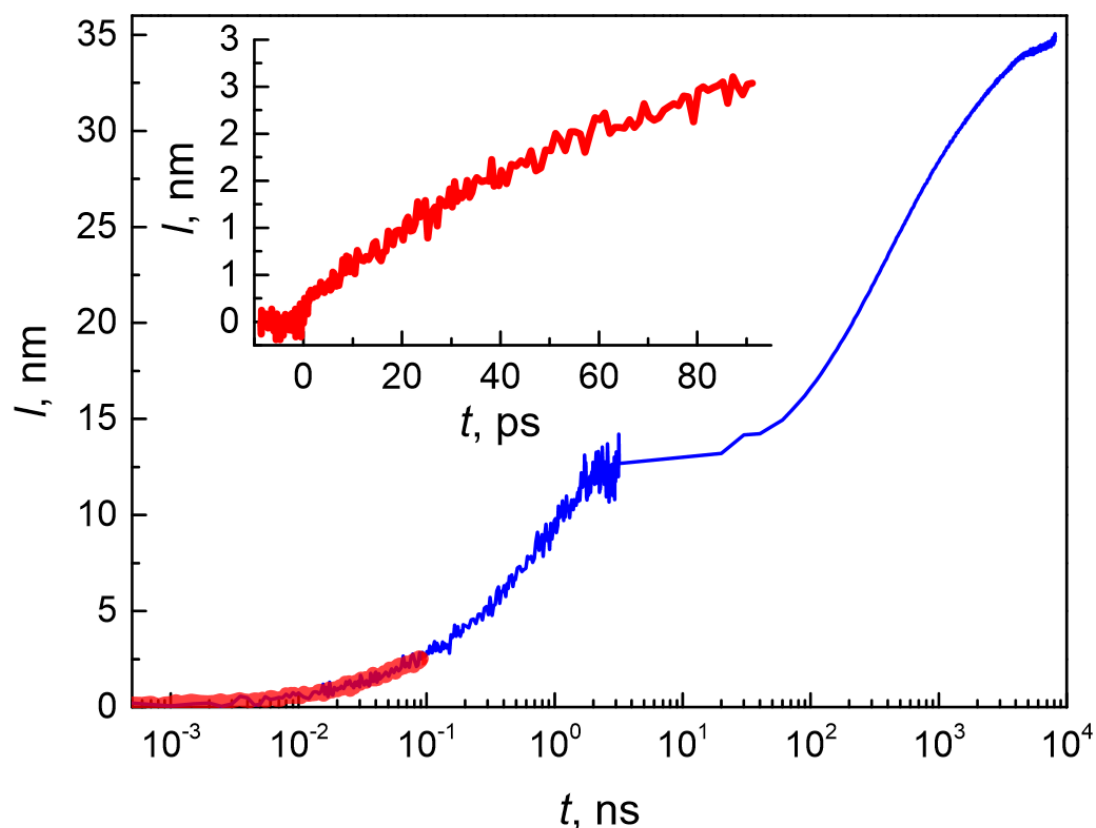
Rezultatai ir jų aptarimas

Elektrono pernaša organinėse sandūrose

Šeštajame disertacijos skyriuje aprašoma koherentinio sklidimo bei delokalizacijos įtaka krūvio transportui pradiniais laiko momentais po elektrono pernašos donoro-akceptoriaus sandūroje.

Krūvio transporto dinamika P3TI:PC₇₁BM saulės elemente pavaizduota 1 paveiksle. Šioje kinetikoje ryškiai atsiskiria du krūvio ištraukimo etapai: pirmasis – trunkantis iki keleto ns bei antrasis – besitęsiantis ilgiau nei μ s. Atsižvelgiant į tai, jog šie etapai yra atsakingi po apytiksliai pusę maksimalios signalo vertės, bei į literatūroje pateikiamas elektronų judrio vertes PC₇₁BM^{7,8} ir skylių judrio vertes P3TI⁹ polimere, galima daryti prielaidą, jog elektronų judėjimas yra atsakingas už pirmąją kinetikos dalį, o skylių – už paskesnę.

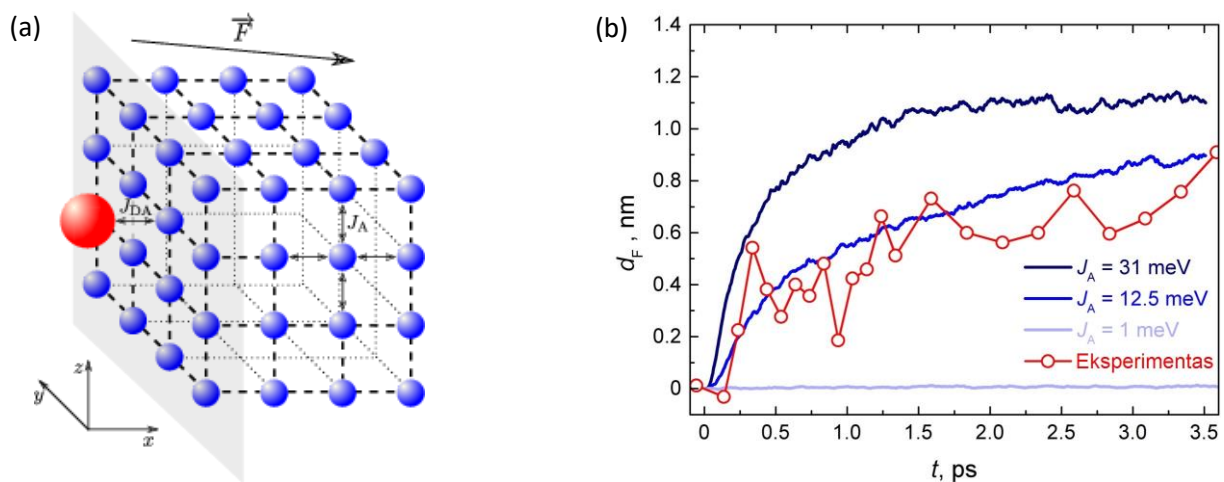
Remiantis šia prielaida bei panašiais rezultatais kituose šaltiniuose⁷⁻¹⁰, stochastinio Šrödingerio lygties matematinio modelio (2A pav.) paprastumo dėlei skylės laikomos



1 pav. Krūvininkų atsiskyrimo atstumo dinamika kai elektrinio lauko stipris $F = 5.7 \times 10^5$ V/cm. Intarpas vaizduoja pirmųjų 100 ps kinetikos dalį, pamatuotą aukštesne laikine skyra.

nejudančiomis (tiriamu pradiniu laiko momentu). Pastebėta, jog pagrindinis parametras įtakojantis modelio rezultatus – sąveikos energija tarp akceptoriaus molekulių J_A . Kiti parametrai nebuvo varijuojami ir atitiko tipines polimero-PCBM saulės elementų vertes: LUMO energijų skirtumas $\Delta E = 0.1 \text{ eV}$, CT eksitono ryšio energija $\varepsilon_{CT} = -0.27 \text{ eV}$, PCBM energetinė netvarka $\sigma = 75 \text{ meV}$, bei donoro-akceptoriaus sąveikos energija $J_{DA} = 12.5 \text{ meV}$. Nustatyta, jog šio modelio rezultatai atitinka eksperimentiškai išmatuotą krūvininkų atsiskyrimą parinkus sąveikos energiją tarp akceptoriaus molekulių lygią $J_A = 12.5 \text{ meV}$ (2B pav.). Šią J_A vertę taip pat patvirtina elektronų judrio, apskaičiuoto naudojant minėtus parametrus bei akceptoriaus molekulių sąveikos energiją, sutapimas su eksperimentiškai pamatuotu elektronų judriu PCBM medžiagoje ps laiko skalėje. ⁸

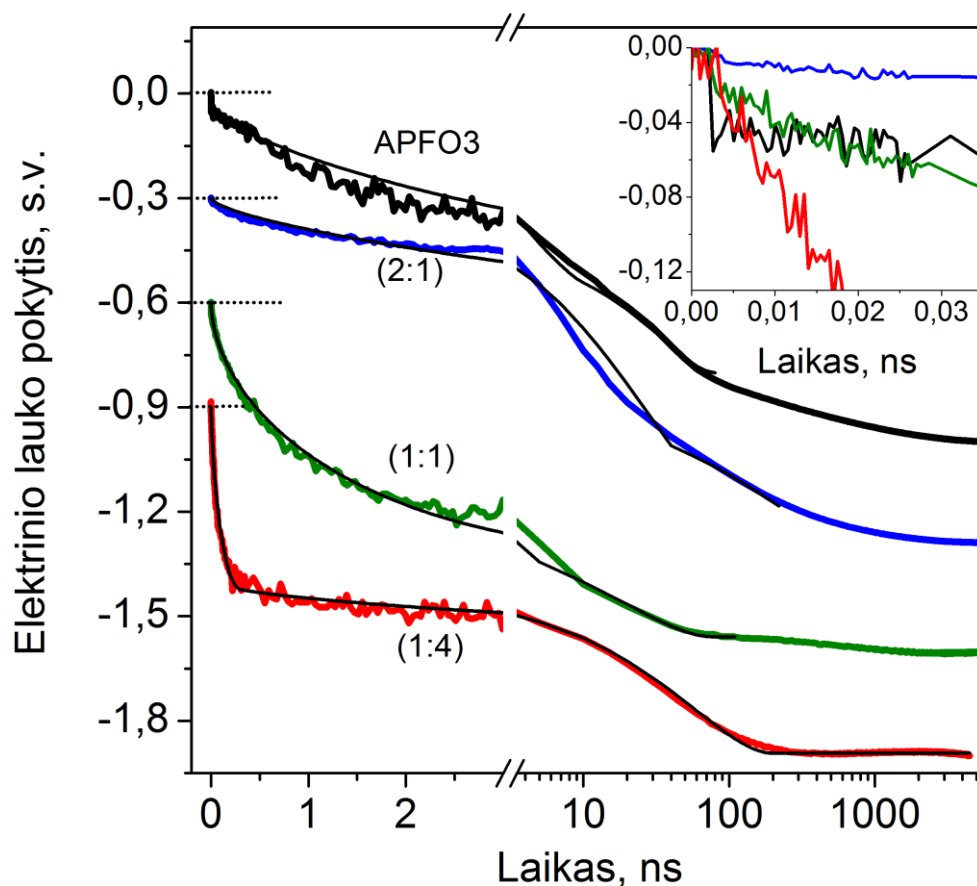
Gauti rezultatai rodo, jog net sąlyginai nestipri sąveika tarp akceptoriaus molekulių yra pakankama koherentiniam elektrono judėjimui pradiniu momentu užtikrinti. Koherentinis sklidimas, kurio metu absoliutus krūvininkų atsiskyrimas siekia 2.5 nm, tęsiasi iki 500 fs nuo pirminės elektrono pernašos – vėliau įsivyrąja klasikinis šuoliavimo mechanizmas.



2 pav. (a) Donoro-akceptoriaus sandūros modelis. Raudona sfera simbolizuoja donoro, mėlynos – akceptoriaus molekules. Vektorius F nurodo išorinio elektrinio lauko kryptį, J_{DA} ir J_A atitinkamai reprezentuoja sąveikos energijas tarp donoro-akceptoriaus ir kaimyninių akceptoriaus molekulių. **(b)** Krūvininkų atsiskyrimo projekcijos į elektrinį lauką (kai lauko stipris F of $5.7 \times 10^5 \text{ V/cm}$) dinamika skirtingoms J_A vertėms. Išsistinės linijos – modelio rezultatai, raudoni apskritimai – eksperimentinės vertės.

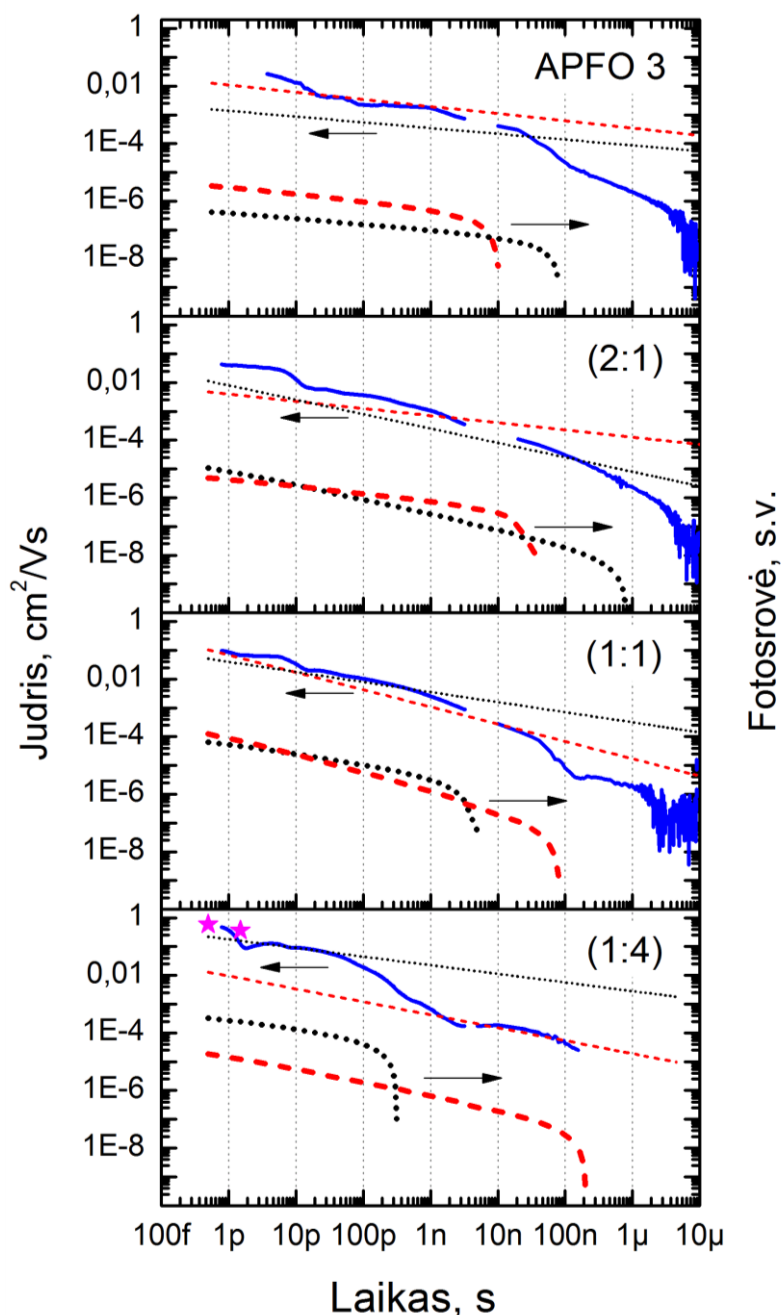
Donoro-akceptoriaus santykio įtaka krūvio generacijai ir migracijai

Siekiant išsiaiškinti kokią įtaką krūvio generacijai ir tolimesnei migracijai turi donoro-akceptoriaus santykis, TREFISH ir integruotos fotosrovės metodais stebėtas krūvininkų ištraukimas skirtingų santykių APFO3:PC₆₁BM elementuose bei gryname polimere. 3 paveiksle pateiktos normuotos elektrinio lauko kitimo dinamikos skirtinguose bandiniuose atitinka ištraukto krūvio dalies dinamikas, laikant, jog krūvininkai generuojami homogeniškai visame bandinio tūryje. Eksitoninis šuolis stebimas tik gryname polimere (3 pav. intarpas) indikuoja, jog mišiniuose polimero sužadainimai gesinami efektyviai, o susidariusių CT porų poliarizuojamumas nedidelis. Plonos juodos linijos 3 paveiksle vaizduoja kinetikų aproksimaciją dviejų populiacijų $\mu(t) = \mu_0 t^{-\alpha}$ modeliu. Apskaičiuoti populiacijų judriai bei juos atitinkančios fotosrovės pavaizduoti 4 paveiksle kartu su krūvininkų judrio vertėmis gautomis eksperimentiškai.



3 pav. Skirtingų APFO3:PC₆₁BM santykių saulės elementų bei gryno APFO3 polimero elektrinio lauko kitimo po sužadainimo kinetikos (normuotos ir paslinktos vertikalčiai lengvesniam skaitymui) prie pridėtos 4V išorinės įtampos. Plonos juodos linijos rodo kinetikų aproksimacijas $\mu(t) = \mu_0 t^{-\alpha}$ modeliu. Intarpe pavaizduotos pamatuotų kinetikų pirmosios 30 ps.

Nors APFO3 yra laikoma ambipoline medžiaga, t.y. elektronų ir skylių judriai joje panašūs,¹¹ atlikti THz judrio matavimai rodo, jog sub-ns laiko skalėje šį signalą pagrindinai lemia skylių transportas.¹² Kitą vertus PC₆₁BM pasižymi žymiai didesniu nuostoviuoju elektronų judriu, siekiančiu 10^{-2} - 10^{-1} cm²/Vs.¹³⁻¹⁶ Gryname PC₆₁BM



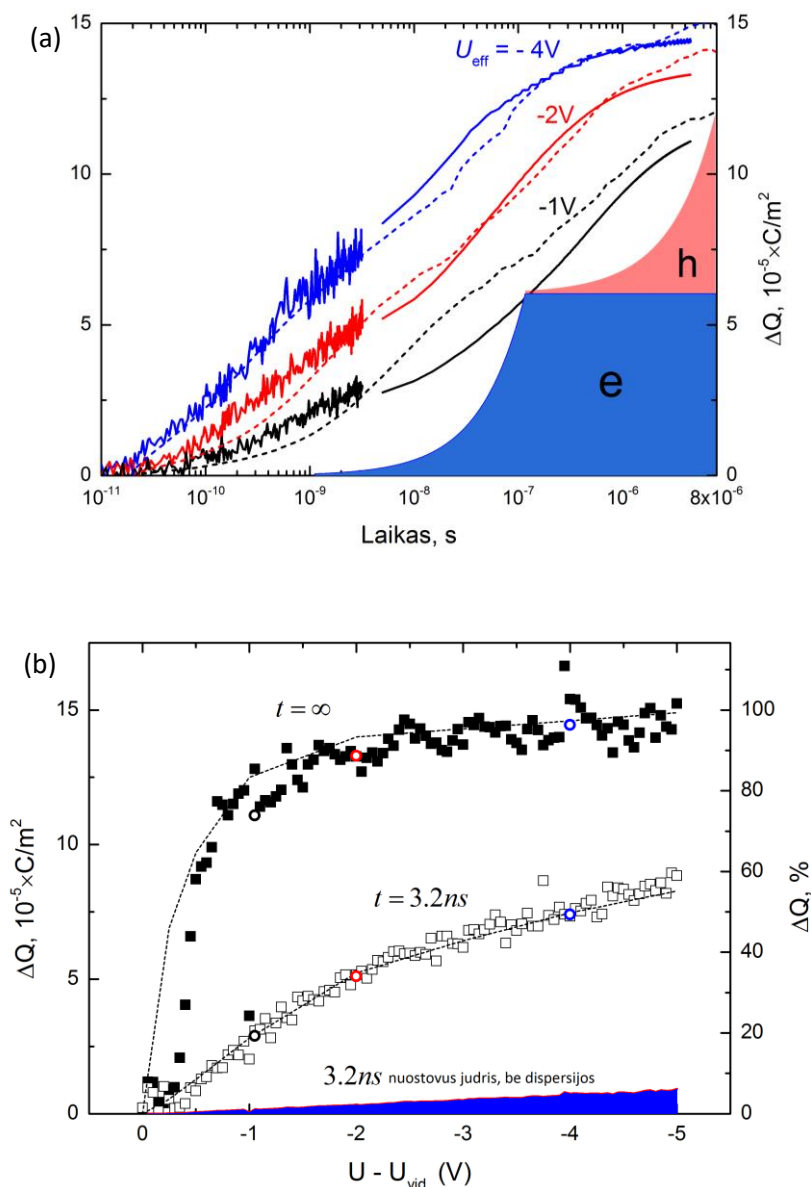
4 pav. Eksperimentiškai nustatytos skirtingų APFO3:PC₆₁BM santykių saulės elementų bei gryno APFO3 polimero krūvininkų judrių dinamikos prie pridėtos 4V išorinės įtampos (išsistinės mėlynos kreivės). Rožinės žvaigždės rodo THz krūvininkų judrių matavimų rezultatus.²³ Punktyrinės linijos vaizduoja modeliavimo rezultatus: plonos juodos ir raudonos punktyrinės linijos rodo atitinkamai elektronų ir skylių judrius, storos linijos rodo elektronų ir skylių indėlius į fotosrovę.

sluoksnyje elektronų ištraukimas trukmą mažiau nei nanosekundę net jei elektronų judrį laikytume pastoviu ir lygiu šiai vertei. Būtent tokia ištraukimo sparta pasižymi didesnio judrio krūvininkų populiacija 80% PC₆₁BM turinčiame bandinyje. Tai leidžia manyti, jog šią populiaciją pagrindinai sudaro elektronai judantys PC₆₁BM faze. Antroji populiacija, kurios ištraukimas užtrunka virš 100 ns, šiuo atveju priskiriama skylėms. Didinant santykinį polimero kiekį bandinyje (1:1 bei 2:1 rezultatai 4 paveiksle), skylių judris išauga nežymiai – ilgos polimero grandinės užtikrina gerą perkoliaciją skylių ištraukimui net esant nedidelėms polimero koncentracijoms. Tuo tarpu elektronų ištraukimas nukenčia žymiai labiau ir net pasiekia šimtų nanosekundžių ribą APFO3 2:1 PC₆₁BM bandinyje, kur fullereno kiekio vos užtenka perkoliacijai užtikrinti ¹⁷ – skylės šiame bandinyje ištraukiamos greičiau. Kaip ir galima tikėtis, skylių judris pasiekia didžiausią vertę gryname APFO3 sluoksnyje, tačiau šiuo atveju sunku užtikrintai atskirti skylių bei elektronų dinamikas, kadangi pastarieji priversti judėti polimero faze.

Suminio ištraukto krūvio priklausomybės nuo pridėto elektrinio lauko rezultatai rodo, jog ištrauktas krūvis pasiekia maksimalią vertę prie mažiausios pridėtos įtampos APFO3 1:4 PC₆₁BM bandinyje. Sąlygos šių matavimų metu užtikrino minimalią rekombinaciją, taigi pagrindinis veiksnys įtakojantis ištraukto krūvio priklausomybę nuo įtampos yra eksitonų disociacija. 2:1 bei 1:1 bandiniams reikalingas žymiai stipresnis pridėtas elektrinis laukas efektyviam krūvininkų ištraukimui užtikrinti. Tai rodo, jog subalansuoti krūvininkų judriai neužtikrina efektyvios eksitonų disociacijos. Itin didelis vieno iš krūvininkų (1:4 bandinio atveju – elektronų) judris užtikrina efektyvų krūvininkų atskyrimą ir didelį saulės elemento našumą.

Laikinė judrio dinamika organiniuose saulės elementuose

Šiame skyriuje pristatomi TREFISH bei integruotos fotosrovės metodais tirtu krūvio ištraukimo, po saulės elemento sužadavimo, rezultatai kartu su Monte-Carlo modeliavimo rezultatais. Kaip minėta ir ankstesniame skyriuje, krūvininkų judris organiniuose saulės elementuose nėra pastovus dydis – bėgant laikui tiek elektronų tiek skylių judrio vertės mažėja. 5A paveiksle pateiktos eksperimentiškai išmatuotos krūvio ištraukimo kinetikos



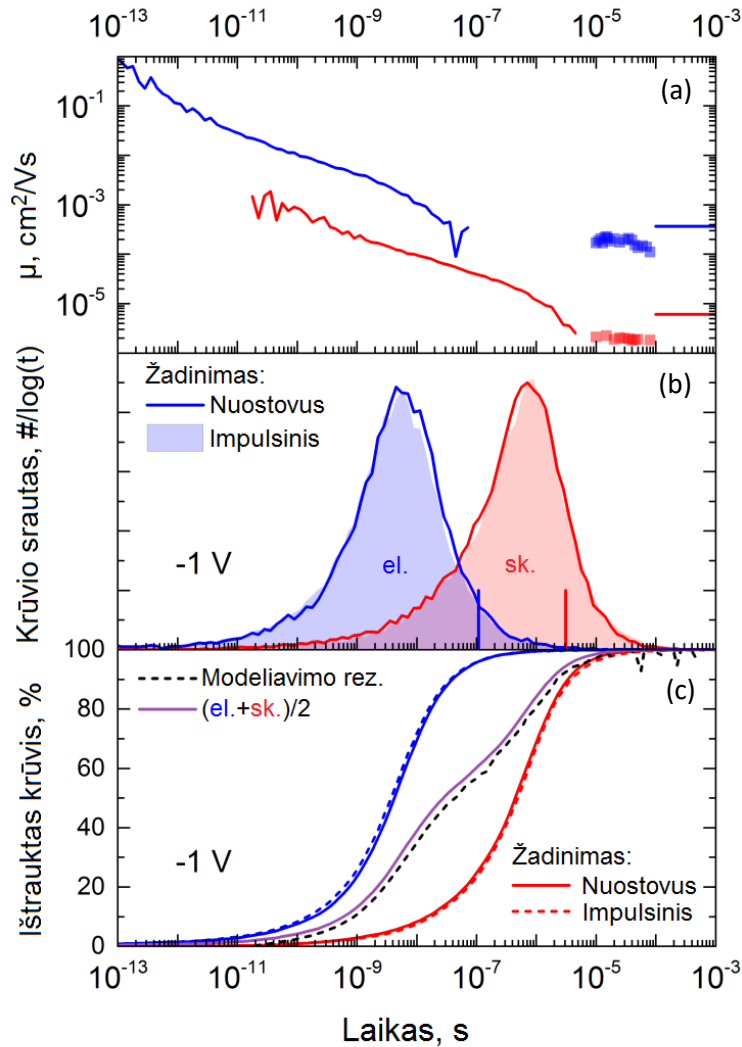
5 pav. (a) TQ1:PC₇₁BM saulės elemento ištraukto krūvio kinetikos prie skirtingų efektyvių elektrinių laukų (ištinės linijos). **(b)** Suminio ištraukto krūvio (juodi kvadratai) bei ištraukto krūvio ties TREFISH matavimų pabaiga (3.2 ns, balti kvadratai) priklausomybė nuo įtampos. Punktyrinės linija vaizduoja Monte-Carlo modeliavimo rezultatus, užtušuos zonos – krūvininkų ištraukimą pastovaus judrio atveju.

TQ1:PC₇₁BM saulės elementuose tą taip pat patvirtina. Tiesinė kinetikų forma logaritminėje skalėje patvirtina dispersinį krūvininkų transportą, platų ištraukimo laikų pasiskirstymą arba šių efektų kombinaciją. Užtušotos zonos 5A paveiksle iliustruoja ištraukto krūvio dinamiką elektronų ir skylių judrį laikant pastoviu bei lygiu nuostoviomis sąlygomis pamatuotoms vertėms.¹⁸ Eksponentinė forma šiuo atveju kyla dėl logaritminės laiko ašies, o elektronų bei skylių ištraukimo fazės aiškiai atsiskiria dviejų etapų kinetikoje dėl keliomis eilėmis besiskiriančio skirtingų poliškumų krūvininkų judrį. Svarbu tai, kad pastovaus judrio atveju radikaliai skiriasi ne tik krūvio ištraukimo kinetikų forma, tačiau ir ištraukimo laikai – eksperimentas rodo, jog ženklus krūvininkų ištraukimas prasideda eilėmis ankščiau. Tai atsiliepia ir suminio ištraukto krūvio amplitudei po 3.2 ns nuo bandinio sužadavimo prie skirtingų pridėtų įtampų. 5B paveiksle matome, jog eksperimentiškai pamatuotos vertės yra kelis kartus didesnės nei pastovaus judrio atveju.

Siekiant geriau suprasti priežastis, lemiančias krūvininkų judrio kritimą bėgant laikui, buvo pasitelktas kinetinis Monte-Carlo modelis. Modeliavimo rezultatai 5 paveiksle atvaizduoti juodomis punktyrinėmis linijomis. Kaip matome, modelio rezultatai puikiai atkartoja pagrindinius eksperimento rezultatus: netiesinę krūvio ištraukimo kinetikų formą ir ištraukimo laikus, jų amplitudes bei suminio ištraukto krūvio priklausomybę nuo įtampos. 6A paveiksle pateikta modelio vidutinio elektronų judrio ir vidutinio skylių judrio priklausomybės nuo laiko taip pat paneigia pastovaus judrio prielaidą. Monte-Carlo modeliavimo rezultatus patvirtina šių sutapimas su foto-CELIV eksperimentu išmatuotomis judrio vertėmis (mėlyni ir raudoni kvadratai 6A pav.). Šiame paveiksle pavaizduoti rezultatai taip pat paantrina ankstesniame skyriuje prieitą išvadą – efektyviam saulės elementų veikimui nebūtini suderinti elektronų ir skylių judriai.

Netiesinį krūvininkų ištraukimą taip pat lemia ir dispersija. Jei aukščiau pateikti rezultatai paaiškina elektronų ir skylių populiacijos kaip visumos elgesį, tai dispersija nusako kaip pasiskirstę krūvininkų energijos ir judriai populiacijos viduje. Dispersijos lygį iliustruoja krūvininkų ištraukimo laikų pasiskirstymas pavaizduotas 6B paveiksle.

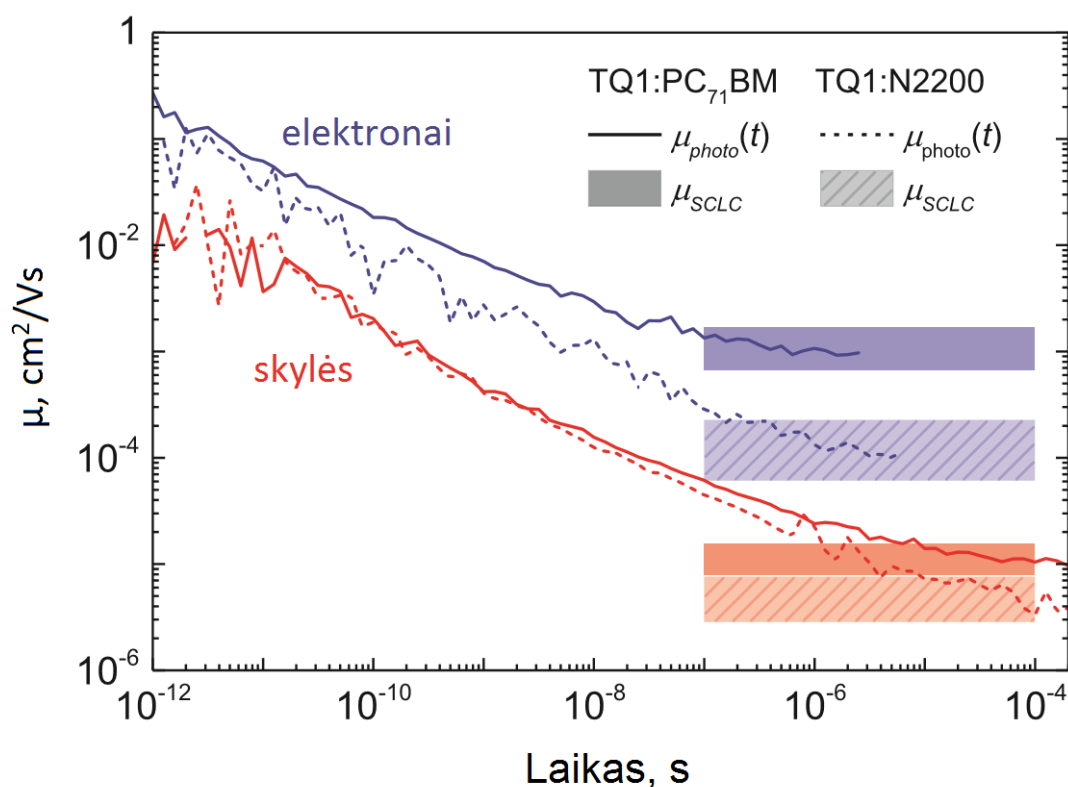
Iš 6B paveikslo matyti, jog keliomis eilėmis didesnis elektronų judris lemia greitesnį šių krūvininkų ištraukimą. Tačiau svarbu atkreipti dėmesį, jog Gausinį skirstinį primenanti forma logaritminėje skalėje reiškia, jog vidutinis krūvininkų ištraukimo laikas (pažymėtas



6 pav. Krūvininkų judris ir ištraukimo laikų dispersija. **(a)** Elektronų ir skylių judriai apskaičiuoti iš Monte-Carlo metodu sumodeliuotos eksperimentinės krūvio ištraukimo kinetikos prie $V_{eff} = -1$ V (mėlyna ir raudona linijos atitinkamai). Horizontalios linijos žymi atitinkamų krūvininkų nuostoviuosius judrius, kvadratai – foto-CELIV metodu pamatuotus judrius TQ1:PC₇₁BM (mėlyni kvadratai) ir TQ1 (raudoni kvadratai) sluoksniuose. **(b)** elektronų (mėlyna linija) ir skylių (raudona linija) ištraukimo laikų pasiskirstymas ir šių pasiskirstymų integralai logaritminėje skalėje, apskaičiuoti iš sumodeliuotos eksperimentinės krūvio ištraukimo kinetikos prie $V_{eff} = -1$ V. Užtušotos zonos rodo krūvininkų ištraukimo laikų pasiskirstymą esant nuolatiniam 1 Saulės žadinimui. Vertikalios linijos nurodo vidutinį krūvininkų ištraukimo laiką. **(c)** Krūvio ištraukimo kinetikų gautų iš eksperimentinių kreivių modeliavimo (punktyrinė linija) ir modeliavimo esant pastoviam 1 Saulės apšvietimui palyginimas (ištisinės linijos).

vertikaliomis linijomis) yra žymiai vėliau nei kreivės maksimumas. Ties šia riba, 80-90% krūvininkų jau būna palikę saulės elementą. Net 50% krūvininkų yra ištraukiami visa eile greičiau (skirstinio maksimumo pozicija) nei vidutinis ištraukimo laikas leistų suprasti, taigi daug kur literatūroje pateikiamą vidutinį krūvininkų ištraukimo laiką derėtų vertinti atsargiai. Svarbu pažymėti ir tai, jog krūvininkų ištraukimo skirstiniai apskaičiuoti impulsiniam žadinimui (atitinka eksperimentą) sutampa su rezultatais gautais modeliuojant saulės elementą esant pastoviam 1 Saulės intensyvumo žadinimui (užtušotos zonos ir ištisinės linijos atitinkamai). Krūvio ištraukimo dinamiką palyginimas skirtingų žadinimų scenarijais taip pat pavaizduotas 6C paveiksle.

Monte-Carlo modeliavimas taip pat leidžia nepriklausomai apskaičiuoti elektronų bei skylių judrio dinamiką laike (7 pav.). Eksitonų disociacija bei elektrono pernaša donoro-akceptorius sandūroje generuoja elektronų bei skylių populiacijas, kurių vidutinės energijos yra atitinkamai ties akceptorius LUMO bei donoro HOMO. Toliau krūvininkai

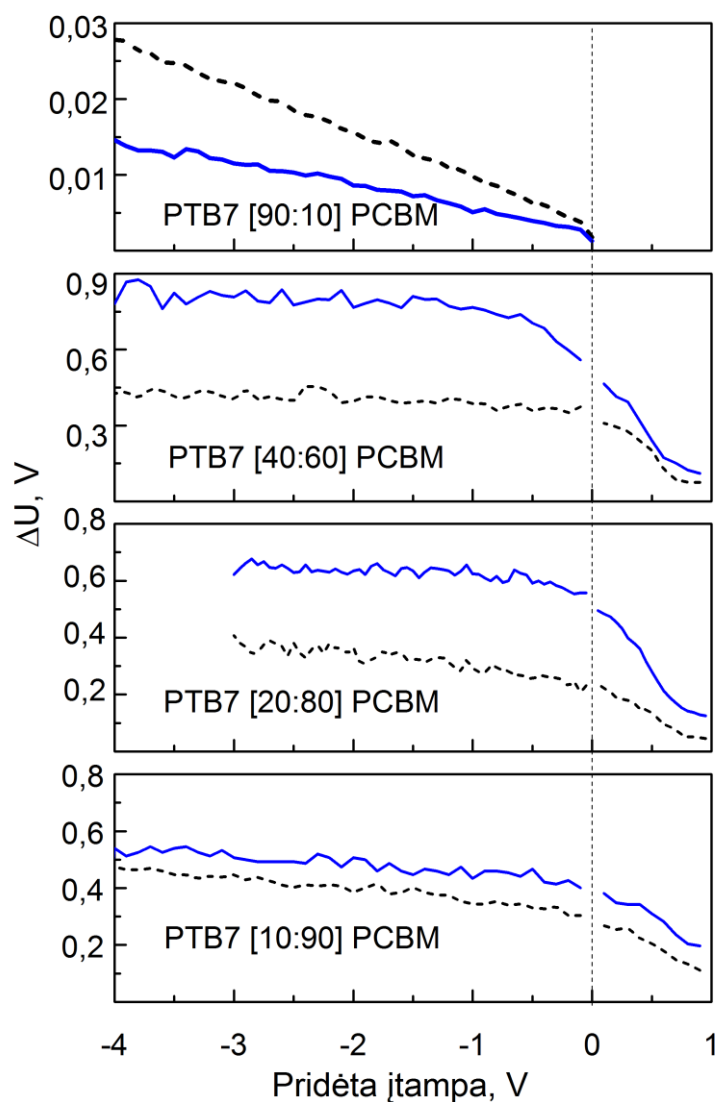


7 pav. Krūvininkų foto-generuojamų TREFISH eksperimento metu judrio dinamikos apskaičiuotos Monte-Carlo modeliavimo pagalba TQ1:PC₇₁BM (ištisinės linijos) ir TQ1:N2200 (punktūrinės linijos) saulės elementuose ir jų palyginimas su judrių vertėmis gaunamomis SCLC eksperimentais (atitinkamai vientisos ir brūkšniuotos užtušotos zonos). Mėlyna spalva simbolizuoja elektronus, raudona – skyles.

juda šuoliuodami skirtingomis būsenomis ir taip relaksuodami. Ši relaksacija lemia su laiku mažėjantį energetiškai palankių būsenų skaičių – vidutinis laikas tarp šuolių ilgėja, tuo pačiu mažėja ir judris. Krūvininkai galiausiai pasiekia terminę pusiausvyrą, kuomet jų judris susilygina su judrio vertėmis gaunamomis atliekant matavimus nuostoviomis sąlygomis (užtušotos zonos 7 paveiksle). Svarbu pastebėti, jog didžioji dalis krūvininkų taip ir nepasiekia nuostoviosios judrio vertės – jie yra ištraukiami žymiai greičiau nei pasiekiamą terminę pusiausvyrą, taigi judriai matuojami SCLC, photo-CELIV ar kitų nuostoviomis sąlygomis atliekamų eksperimentų metu neatspindi tikrojo krūvininkų ištraukimo saulės elementuose. 7 paveikslas taip pat puikiai iliustruoja saulės elementų naudojančių polimerinius akceptorius lyginant su standartiniu PCBM pagrindinį minusą – mažesnę elektronų judrį. Skylių transportas, kita vertus, išlieka panašus. Tą lemia ne tik tas pats donorinis polimeras, tačiau ir panašus šio polimero amorfiškumas tiek TQ1:PC₇₁BM tiek ir TQ1:N2200 saulės elementuose.^{19,20}

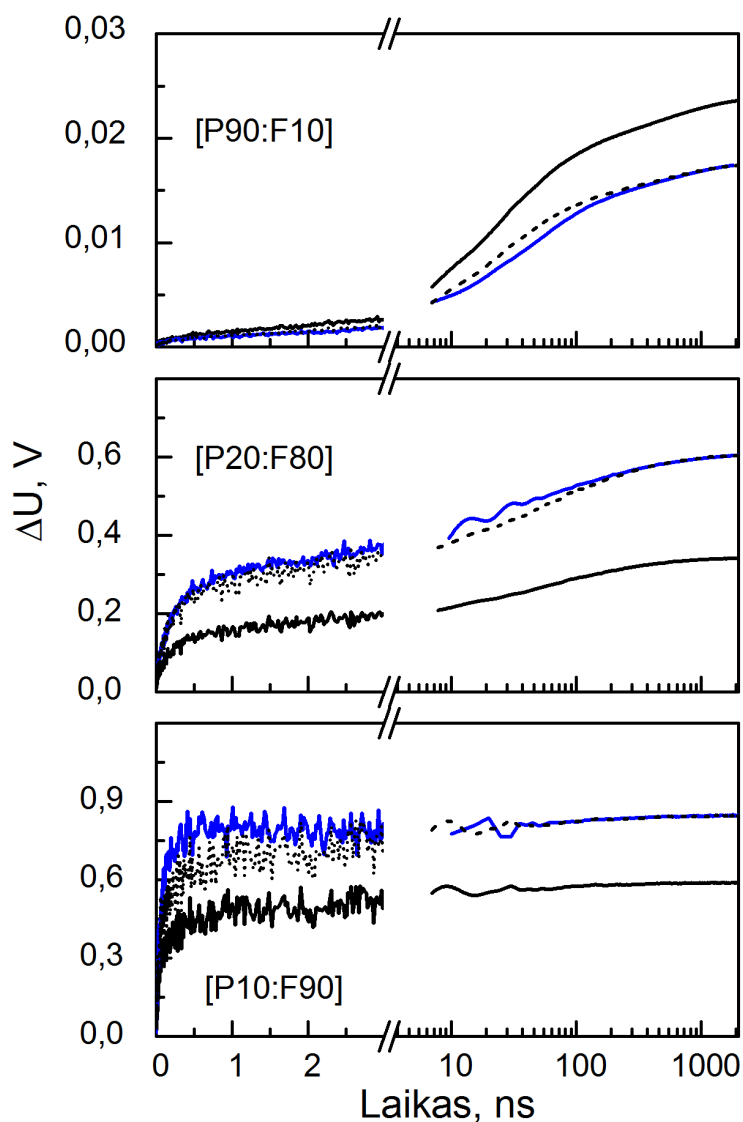
Aktyvaus sluoksnio morfologijos optimizavimo įtaka krūvininkų generacijai ir migracijai.

Šioje dalyje pristatomi skirtingų donoro-akceptorius santykių PTB7:PC₇₁BM saulės elementų, paruoštų naudojant 1,8diiodooctane – (DIO) priedą ir be jo, tyrimų rezultatai. Skirtingų bandinių, kurių polimero:fulereno santykiai buvo [90:10], [40:60], [20:80] ir [10:90] atitinkamai, įtampos kritimo praėjus 1 μ s nuo sužadavimo (tiesiogiai proporcinga suminiam ištrauktam krūviui) priklausomybė nuo pridėtos įtampos pavaizduota 8 paveiksle. 10% PC₇₁BM turinčiame bandinyje ištrauktas krūvis nuo pridėtos įtampos priklauso tiesiškai ir yra apytiksliai 20 kartų mažesnis lyginant su saulės elementais



8 pav. Skirtingų donoro-akceptorius santykių bandinių įtampos kritimo (tiesiogiai proporcinga suminiam ištrauktam krūviui) priklausomybė nuo pridėto elektrinio lauko praėjus 1 μ s nuo sužadavimo. Juoda punktyrinė ir mėlyna ištinė linijos atitinka bandinius paruoštus naudojant DIO priedą ir be jo.

turinčiais didesnį fulereno kiekį. Tai rodo, jog CT porų ryšio energija šiame bandinyje yra didelė, o krūvininkų atskyrimui reikalingas stiprus išorinis elektrinis laukas. Įdomu tai, jog DIO priedas šio bandinio atveju sumažina ištrauktą krūvį du kartus nepriklausomai nuo pridėtos įtampos. Didesnę PC₇₁BM koncentraciją turinčių bandinių elgsena tarpusavyje panaši – ištrauktas krūvis silpnai priklauso nuo pridėto elektrinio lauko -1..-4 V srityje (efektyviam krūvininkų atskyrimui nereikalingas stiprus elektrinis laukas). Visgi pastebimas ištraukto krūvio augimas [10:90] bandinyje – registruojamas įtampos kritimas



9 pav. Skirtingų donoro-akceptoriaus santykių bandinių įtampos kritimo (tiesiogiai proporcinga suminiam ištrauktam krūviui) kinetikos. Mėlynos ir juodos linijos atitinka bandinius paruoštus naudojant DIO priedą ir be jo. Juodos punktyrinės linijos rodo bandinių paruoštų be DIO kinetikas sunormuotas į DIO turinčių bandinių kinetikas ilguose laikuose.

išauga 30% lyginant vertes prie -1 ir -4 V aiškinamas tuo, jog šiuo atveju dalis eksitonų sugeneruojami giliai PC₇₁BM fazės viduje, kur pastarųjų atskyrimui reikalinga elektrinio lauko pagalba.^{8,21} 8 paveiksle pateiktos priklausomybės taip pat iliustruoja, jog DIO priedo panaudojimas bandinių gamyboje nežymiai padidina suminį ištrauktą krūvį [10:90] bandinyje ir padvigubina krūvį ištraukiamą optimalios morfologijos bandiniuose.

Įtampos kritimo kinetikos, pavaizduotos 9 paveiksle, atskleidžia šių pokyčių priežastis. DIO turinčių bandinių kinetikų forma šiek tiek skiriasi nuo įprastų tik bandinyje turinčiame didžiausią PC₇₁BM koncentraciją – krūvininkai šiuo atveju ištraukiami kelis kartus greičiau. Atliktas $\mu(t) = \mu_0 t^{\alpha-1}$ modeliavimas leidžia priskirti šią kinetikos dalį elektronų ištraukimui. Įdomu tai, jog optimalios morfologijos bandiniuose, bei bandiniuose turinčiuose 90% polimero, kinetikų forma praktiškai sutampa. Tai rodo, jog šiuose bandiniuose DIO priedas neįtakoja sugeneruotų krūvininkų migracijos – našumo skirtumas atsiranda dar krūvininkų fotogeneracijos etape. Kitų autorių atlikti tyrimai taip pat parodė, jog DIO neturi įtakos krūvininkų porų generacijos efektyvumui,²² taigi našumo prieaugį galime priskirti efektyvesniam CT porų skilimui į laisvus krūvininkus.

Aukščiau aprašytus skirtumus įvairių donoro-akceptoriaus koncentracijų PTB7:PC₇₁BM saulės elementuose paruoštuose naudojant DIO priedą ir be jo galima paaikškinti PC₇₁BM domenų sumažėjimu ir geresniu pasiskirstymu polimero matricoje.

Išvados

1. Po krūvio pernašos donoro-akceptoriaus sandūroje elektronas delokalizuojasi, o jo banginė funkcija pasklinda akceptoriaus fazėje. P3TI:PC₇₁BM saulės elemente šis koherentinis sklidimas tęsiasi iki 500 fs, vidutinis elektrono-skylės atstumas per šį laiką išauga iki 2,5 nm.
2. Fulereno kiekis saulės elemente smarkiai įtakoja tiek vidinį tiek ir išorinį kvantinius našumus. Optimaliai organinio saulės elemento našumo vertei išgauti, reikalinga didesnė nei 50% fulereno koncentracija. Pagrindinis veiksnys įtakojantis šiuos pokyčius – daugiau nei 1000 kartų išaugantis elektronų judris keičiant fulereno koncentraciją nuo 33% iki 80%. Skylių judris tuo tarpu kinta žymiai silpniau (sumažėja per apytiksliai vieną eilę). Didelis elektronų judris užtikrina efektyvų krūvininkų atsiskyrimą ir mažą rekombinaciją sąlyginai silpname vidiniame saulės elemento elektriniame lauke.
3. Krūvininkų migracija organiniuose saulės elementuose pasižymi didele dispersija, t.y. (a) krūvininkų judris krenta bėgant laikui, nuo pat krūvininkų foto-generacijos (b) krūvininkų populiacijos ištraukimo iš aktyvaus sluoksnio laikai pasižymi didele sklaida – tęsiasi kelias eiles. Monte-Carlo modeliavimas parodė, jog šios dispersijos pagrindinė priežastis – krūvininkų relaksacija skirtingų energijų būsenomis.
4. Įprastinėmis sąlygomis veikiančio saulės elemento krūvininkų ištraukimo laikų skirstinys gali būti nustatomas iš matavimų atliekamų impulsiniu žadinimu, o krūvio ištraukimo kinetikos keliomis eilėmis spartesnės lyginant su kinetikomis apskaičiuotomis naudojant judrių vertes gaunamas matuojant nuostoviomis sąlygomis.
5. Trumpojo jungimo srovės stipris PTB7:PC₇₁BM saulės elementuose priklauso nuo krūvininkų porų skilimo į laisvus krūvininkus efektyvumo. Šis efektyvumas priklauso nuo donoro-akceptoriaus santykio ir yra aukštesnis didelę PC₇₁BM koncentraciją turinčiuose bandiniuose. Optimalaus donoro-akceptoriaus santykio saulės elemento atveju, DIO priedas padvigubina laisvų krūvininkų kiekį. Be DIO, pusė krūvininkų porų neskykla į laisvus krūvininkus.

6. DIO nežymiai įtakoja krūvininkų judrius. Krūvininkų ištraukimas šiek tiek greitesnis prietaisuose gamintuose su DIO lyginant su įprastais tik esant silpnam vidiniam elektriniam laukui.

Literatūra

1. Hermann, W. A. Quantifying global exergy resources. *Energy* **31**, 1349–1366 (2006).
2. Tsoutsos, T., Frantzeskaki, N. & Gekas, V. Environmental impacts from the solar energy technologies. *Energy Policy* **33**, 289–296 (2005).
3. Adams, W. G. & Day, R. E. The Action of Light on Selenium. *Proc. R. Soc. London* **A25**, 113 (1877).
4. Razykov, T. M. *et al.* Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. *Sol. Energy* **85**, 1580–1608 (2011).
5. Green, M. A., Zhao, J., Wang, A. & Wenham, S. R. Progress and outlook for high-efficiency crystalline silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **65**, 9–16 (2001).
6. Krebs, F. C. Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 465–475 (2009).
7. Cabanillas-Gonzalez, J. *et al.* Photoinduced Transient Stark Spectroscopy in Organic Semiconductors: A Method for Charge Mobility Determination in the Picosecond Regime. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106601 (2006).
8. Devizis, A., Hertel, D., Meerholz, K., Gulbinas, V. & Moser, J.-E. Time-independent, high electron mobility in thin PC61BM films: Relevance to organic photovoltaics. *Org. Electron.* **15**, 3729–3734 (2014).
9. Ho, C.-C., Chen, C.-A., Chang, C.-Y., Darling, S. B. & Su, W.-F. Isoindigo-based copolymers for polymer solar cells with efficiency over 7%. *J. Mater. Chem. A* **2**, 8026 (2014).
10. Gélinas, S. *et al.* Ultrafast long-range charge separation in organic semiconductor photovoltaic diodes. *Science* **343**, 512–6 (2014).
11. Schubert, M. *et al.* Mobility relaxation and electron trapping in a donor/acceptor copolymer. *Phys. Rev. B* **87**, 24203 (2013).
12. Ponseca, C. S. *et al.* Electron and Hole Contributions to the Terahertz Photoconductivity of a Conjugated Polymer: Fullerene Blend Identified. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2442–2446 (2012).
13. Anthopoulos, T. D. *et al.* Ambipolar Organic Field-Effect Transistors Based on a Solution-Processed Methanofullerene. *Adv. Mater.* **16**, 2174–2179 (2004).

14. Waldauf, C., Schilinsky, P., Perisutti, M., Hauch, J. & Brabec, C. J. Solution-Processed Organic n-Type Thin-Film Transistors. *Adv. Mater.* **15**, 2084–2088 (2003).
15. Meijer, E. J. *et al.* Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters. *Nat. Mater.* **2**, 678–82 (2003).
16. Singh, T. B. *et al.* Fabrication and characterization of solution-processed methanofullerene-based organic field-effect transistors. *J. Appl. Phys.* **97**, 83714 (2005).
17. Bartelt, J. A. *et al.* The Importance of Fullerene Percolation in the Mixed Regions of Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **3**, 364–374 (2013).
18. Pasveer, W. F. *et al.* Unified description of charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 1–4 (2005).
19. Xia, Y. *et al.* Inverted all-polymer solar cells based on a quinoxaline–thiophene/naphthalene-diimide polymer blend improved by annealing. *J. Mater. Chem. A* **4**, 3835–3843 (2016).
20. Wang, E. *et al.* Conformational disorder enhances solubility and photovoltaic performance of a thiophene-quinoxaline copolymer. *Adv. Energy Mater.* **3**, 806–814 (2013).
21. Burkhard, G. F., Hoke, E. T., Beiley, Z. M. & McGehee, M. D. Free carrier generation in fullerene acceptors and its effect on polymer photovoltaics. *J. Phys. Chem. C* **116**, 26674–26678 (2012).
22. Hedley, G. J. *et al.* Determining the optimum morphology in high-performance polymer-fullerene organic photovoltaic cells. *Nat. Commun.* **4**, 2867 (2013).
23. Shuttle, C., Hamilton, R., O'Regan, B. C., Nelson, J. & Durrant, J. R. Charge-density-based analysis of the current–voltage response of polythiophene/fullerene photovoltaic devices. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **107**, 16448–16452 (2010).

Publikacijos disertacijos tema

V. Abramavicius, V. Pranculis, A. Melianas, O. Inganäs, V. Gulbinas, D. Abramavicius, “Role of coherence and delocalization in photo-induced electron transfer at organic interfaces”, *Sci. Rep.*, **6**, 32914 (2016).

V. Pranculis, Y. Infahsaeng, Z. Tang, A. Devižis, D. A. Vithanage, C. S. Ponseca Jr., O. Inganäs, A. P. Yartsev, V. Gulbinas, V. Sundström, “Charge Carrier Generation and Transport in Different Stoichiometry APFO3:PC₆₁BM Solar Cells”, *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (32), 11331–11338 (2014).

A. Melianas, V. Pranculis, A. Devižis, V. Gulbinas, O. Inganäs, M. Kemerink, “Dispersion-Dominated Photocurrent in Polymer:Fullerene Solar Cells”, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 4507–4514 (2014).

V. Pranculis, A. Ruseckas, D. A. Vithanage, G. J. Hedley, I. D. W. Samuel, V. Gulbinas, “The Influence of Blend Ratio and Processing Additive on Free Carrier Yield and Mobility in PTB7:PC₇₁BM Photovoltaic Solar Cells”, *J. Phys. Chem. C*, **120** (18), 9588–9594, (2016).

A. Melianas, V. Pranculis, Y. Xia, N. Felekidis, O. Inganäs, V. Gulbinas, M. Kemerink, “Photogenerated Carrier Mobility Significantly Exceeds Injected Carrier Mobility in Organic Solar Cells”, *Adv. Energy Mater.*, 1602143, (2017).

Autoriaus publikacijos neįtrauktos į disertaciją

A. A. Paraecattil, J. De Jonghe-Risse, V. Pranculis, J. Teuscher, J.-E. Moser, “Dynamics of Photocarrier Separation in MAPbI₃ Perovskite Multigrain Films under a Quasistatic Electric Field”, *J. Phys. Chem. C*, **120** (35), 19595–19602, (2016).

V. Pranculis, I. Šimkienė, M. Treideris, V. Gulbinas, “Excitation energy transfer in porous silicon/laser dye composites”, *Phys. Status Solidi A*, **210**, 2617–2621, (2013)

V. Pranculis, R. Karpicz, A. Medvids, V. Gulbinas, “Fluorescence quenching in porous silicon/conjugated polymer composites”, *Phys. Status Solidi A*, **209**, 565–569, (2012).

A. Melianas, V. Pranculis, D. Spoltore, J. Benduhn, O. Inganäs, V. Gulbinas, K. Vandewal, M. Kemerink, “Charge Transport in Pure and Mixed Phases in Organic Solar Cells”, *Adv. Energy Mater.*, Submitted.

Gyvenimo aprašymas

Vytenis Pranculis

Gimimo data ir vieta: 1987 m. lapkričio 11 d., Vilnius

IŠSILAVINIMAS

<i>Vilniaus Tuskulėnų (43-ioji) vidurinė mokykla</i>	2006
<i>Vilniaus universitetas</i> Taikomosios fizikos bakalauro laipsnis <i>"Spektrinė dinamika fotochrominiuose dažikliuose su oksazino tipo žiedu"</i>	2010
<i>Vilniaus universitetas</i> Lazerių fizikos ir optinių technologijų magistro laipsnis <i>"Sužadavimo energijos pernaša porėto silicio ir organinių junginių kompozituose"</i>	2012
<i>Nacionalinis fizinių ir technologijos mokslų centras</i> Fizikos krypties doktorantas	nuo 2012

MOKSLINIO DARBO PATIRTIS

<i>Vilniaus universitetas</i> Lazerinių tyrimų centro darbuotojas <i>Fotochrominių dažiklių tyrimai ultrasparčiosios spektroskopijos metodais</i>	2007 – 2010
<i>Nacionalinis fizinių ir technologijos mokslų centras</i> Molekulinių darinių fizikos skyriaus darbuotojas <i>Krūvio ir energijos pernašos reiškinių hibridiniuose nanodariniuose bei organiuose Saulės elementuose tyrimai</i>	2010 – 2016
Ecole polytechnique federale de Lausanne (EPFL) 6 mėn. trukmės stažuotė <i>Perovskitinių Saulės elementų tyrimai ultrasparčiosios Štarko spektroskopijos metodu</i>	2014 – 2015
Linköping University 3 mėn. trukmės stažuotė <i>Organinių Saulės elementų gamyba „spin-cast“ metodu</i>	2013

MOKSLO ORGANIZACINĖ VEIKLA

Vilniaus universiteto fizikos fakulteto studentų mokslinės draugijos mokslo koordinatorius (2013 - 2015)

Vilniaus universiteto SPIE studentų draugijos prezidentas (2011 - 2014)

Jaunųjų astronomų sąskrydžio organizatorius (2010 - 2014)

Summary

The work presented in this thesis focuses on the extraction of charges photogenerated in organic bulk-heterojunction solar cells. Charge migration dynamics were observed experimentally on a vast time range – from sub-ps to ms – as well as in a variety of devices in order to form a comprehensive view on the entire process.

Role of coherence and delocalization on charge transfer at donor-acceptor interface and the initial electron migration was analyzed by measuring the electric field drop in the solar cell after the photoexcitation. Time-resolved electric field induced second harmonic generation (TREFISH) method was used to obtain sub-ps time resolution. Experimental data was then used as a basis for the Stochastic Schrödinger Equation (SSE) simulations. Obtained results indicate that even a relatively weak coupling between PCBM molecules is sufficient to facilitate electron delocalization and efficient charge separation at organic interfaces.

Subsequent electron and hole migration was investigated using TREFISH method combined with integrated photocurrent (IPC) measurements on a vast pool of devices. Experimental results over different donor-acceptor ratio devices in combination with time dependent mobility modelling and Monte-Carlo calculations enabled the separation of extraction of electrons and holes. It was found that charge extraction strongly depends on the fraction of the relative material in the blend. Balanced carrier mobility did not ensure the most efficient extraction. Rather, fast motion of one type of the charges was found to be essential for efficient charge carrier separation and helped to avoid geminate recombination. Mobility of the photogenerated charges was observed to decrease over orders of magnitude in the time span from their generation to extraction. This drop in mobility was found to originate from carrier relaxation within their respective density of states (DOS). Furthermore, a remarkable distribution of the photocurrent over energy was found, in which the most relaxed charge carriers in fact counteract the net photocurrent. Morphology optimization using the solvent additive 1,8-diiodooctane (DIO) was found to double the charge pair separation efficiency and the short-circuit current. Carrier extraction at low internal electric field was slightly faster from the cells prepared with DIO, which can reduce recombination losses and enhance fill factor.