

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

JULIUS VAŽGĖLA

KRŪVININKŲ PERNAŠA IR REKOMBINACIJA ORGANINĖSE
TŪRINĖSE HETEROSANDŪROSE

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08 T)

Vilnius, 2017

Disertacija rengta 2013 – 2017 metais Vilniaus universitete, Kietojo kūno elektronikos katedroje.

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

PADĖKA

Dėkoju Vilniaus universiteto Kietojo kūno elektronikos katedrai už suteiktą galimybę paruošti disertaciją. Esu ypatingai dėkingas savo darbo vadovui prof. Gyčiui Juškai už pasiūlytą temą, konsultacijas, naujas idėjas, pagalbą rašant straipsnius bei supažindinimą su CELIV metodika.

Norėčiau padėkoti Kietojo kūno elektronikos katedros vedėjui prof. Kęstučiui Arlauskui. Jūsų palaikymas, finansinė pagalba bei motyvacija buvo ir yra man ypač svarbūs. Esu dėkingas ir šios katedros dėstytojams Kristijonui Genevičiui už bendradarbiavimą rašant publikacijas ir Nerijui Nekrašui už konsultacijas.

Tai pat reiškiu nuoširdžią padėką savo kolegoms: Meerai Stephen už kartu praleistą laiką, mokslines diskusijas, bendradarbiavimą bei pagalbą rašant straipsnius, Egidijui Kamarauskui už galimybę tirti naujas medžiagas, Giedriui Juškai už aukso kontaktus, Tomui Grigaičiui už silicio nitrido sluoksnius bei puikų humoro jausmą, Jonui Nekrasovui ir Rokui Dobužinskui už technologinę pagalbą, Andriui Aukštuoliui už silicio dioksido sluoksnius. Ypatingai dėkoju savo studentei Austėjai Galvelytei už bandinių gamybą ir studentui Juliui Matusevičiui už prisidėjimą atliekant i-CELIV temperatūrinius matavimus.

Ypač noriu padėkoti savo fizikos mokytojai Vidai Minkevičienei už supažindinimą su painiu bei be galo įdomiu fizikos pasauliu ir už pagalbą ruošiantis fizikos olimpiadoms – pirmiesiems fiziko žingsniams.

Taip pat esu dėkingas savo šeimai. Dėkoju savo mamai už nuolatinį mano pasirinkto gyvenimo kelio palaikymą, tėčiui už padrąsinimą, didžiavimasi manimi, sesei už akademinį smalsumą bei rodomą pavyzdį ir broliui už draugystę. Noriu išreikšti padėką ir savo seneliams už rūpestingumą.

Nuoširdžiai dėkoju savo mylimajai, geriausiai draugei ir žmonai Laurai Ragaišytei–Važgėlienei. Tavo palaikymas visus šiuos metus, draugystė, šiluma, rūpestis, supratingumas, tikėjimas manimi įkvėpė mane žengti šį svarbų akademinį laiptelį. Be tavo pagalbos ši disertacija nebūtų išvydusi dienos šviesos. Dėkui tau už viską!

Vilnius, 2017

Julius Važgėla

Turinys

Sutartiniai žymėjimai ir santrumpos	v
Įvadas.....	vii
Pagrindiniai darbo tikslai.....	x
Darbo naujumas.....	x
Ginamieji disertacijos teiginiai.....	xi
Publikacijų sąrašas ir autoriaus indėlis	xii
Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose.....	xii
Autoriaus indėlis rengiant straipsnius:.....	xii
Tezės tarptautinėse ir nacionalinėse konferencijose.....	xiii
1. Literatūros apžvalga	1
1.1. Saulės elementai.....	1
1.2. Konjuguotieji polimerai	4
1.3. Tūrinės heterosandūros saulės elementai	7
1.3.1. Fotogeneracija.....	11
1.3.2. Krūvininkų pernaša.....	13
1.3.3. Rekombinacija	15
2. Eksperimentas	20
2.1. Medžiagos	20
2.2. Bandiniai	21
2.3. Prietaisai.....	24
3. Matavimo metodikos.....	25
3.1. Lėkio trukmės metodas	25
3.1.1. HI-RPV	28
3.2. CELIV.....	30
3.2.1. Foto-CELIV	33
3.2.2. I-CELIV	36
4. Rezultatai.....	44
4.1. I-CELIV metodika krūvininkų pernašos savybių tyrimams.....	44
4.2. Krūvininkų pernašos tyrimas trikomponenčiuose Si-PCPDTBT:PC ₆₁ BM:P3HT saulės elementuose	52
4.3. Bimolekulinės rekombinacijos koeficientų nesutapimas naudojant įvairias matavimo metodikas.....	59
5. Išvados.....	67
Literatūros sąrašas	68

Sutartiniai žymėjimai ir santrumpos

- A – įtampos kitimo greitis;
- BHJ – tūrinė heterosandūra;
- γ – judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio laipsnio rodiklis;
- CELIV – krūvininkų ištraukimo tiesiškai kylančia įtampa metodas;
- CU – kontaktuose sukauptas krūvis;
- C_i – izoliatoriaus talpa;
- C_s – aktyviosios srities talpa;
- d_i – izoliatoriaus storis;
- d_s – aktyviosios srities storis;
- D–A riba – donoro–akceptorius riba;
- EKRS – erdvinio krūvio ribota srovė;
- EQE – išorinis kvantinis našumas;
- E_F – Fermi lygmens energija;
- FF – užpildos faktorius;
- HI-RPV – didelio intensyvumo nuo varžos priklausančios fotoįtampos metodas;
- HOMO – aukščiausia užimta molekulinė orbitalė;
- IQE – vidinis kvantinis našumas;
- I-CELIV – injektuotų krūvininkų ištraukimas tiesiškai kylančia įtampa metodas;
- ITO – indžio alavo oksidas;
- j_{sc} – trumpojo jungimo srovės tankis;
- $j(0)$ – CELIV kinetikoje stebimo pradinio srovės tankio kinetikos šuoliuko vertė;
- k_B – Bolcmano konstanta;
- k_L – Lanževano rekombinacijos koeficientas;
- L – lazerio spinduliuotės intensyvumas;

LEC – generuojamos elektros kaina, įvertinus visas instaliacijos bei išlaikymo išlaidas;

LUMO – žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė;

ξ – Lanževeno rekombinacijos redukcijos koeficientas;

OPV – organiniai saulės elementai;

PC₆₁BM – [6,6]-fenil-C₆₁-butyric rūgšties metilo esteris;

PC₇₁BM – [6,6]-fenil-C₇₁-butyric rūgšties metilo esteris;

PCE – naudingumo koeficientas;

PCPDTBT – poli[2,6-(4,4-bis-(2-etilheksil)-4H-ciklopenta [2,1-b;3,4-b']ditiofen)-alt-4,7(2,1,3-benzotiadiazolas)];

Photo-CELIV – fotogeneruotų krūvininkų ištraukimo tiesiškai kylančia įtampa metodas;

PV – saulės elementai;

P3HT – poli(3-heksiltiofen-2,5-diilas);

σ – Gausinio pasiskirstymo būsenų tankio plotis;

Q_e – ištrauktas krūvis;

R2R – didelio masto pigus bei greitas spausdinimo būdas ant lankstaus pagrindo;

Si-PCPDTBT – poli[2,6-(4,4-bis(2-etilheksil)ditieno[3,2-b:2,3-d]silol)-alt-4,7-(2,1,3 benzotiadiazolas)];

SRH rekombincija – Shockley-Read-Hall rekombinacija;

ToF – lėkio trukmės metodas;

TQ1 – poli[[2,3-bis(3-oktiloksifenil)-5,8-kvinoksalinediil]-2,5-tiofenediilas];

t_1^* – laikas, per kurį i-CELIV srovės kinetika bandinyje pasiekia $2j(0)$ vertę;

U_{oc} – atviros grandinės įtampa;

U_{off} – i-CELIV metodikoje naudojamas priešįtampis;

U_{offset} – foto-CELIV metodikoje naudojamas priešįtampis.

Įvadas

2015 metais Paryžiuje 196 šalys patvirtino susitarimą iki 2050 m. pasiekti, kad šiltnamio efektą sukeliančių dujų būtų išmesta ne daugiau nei Žemė gali sugerti. Taigi, per 2011–2050 m. laikotarpį anglies dioksido emisija turėtų būti ne didesnė nei 1100 gigatonų [1]. Tai reiškia, kad iki 2050 m. turėtų būti neišnaudoti du trečdaliai dabartinių iškastinio kuro rezervų [2], t. y. trečdalis naftos, pusę dujų bei 80 % akmens anglies rezervų [3]. Be to, šių energijos šaltinių naudojimas nustos augti ir toliau mažės [4]. Po 2011 m. Fukušimos atominės elektrinės avarijos pasikeitė požiūris ir į atominę energetiką. Taigi, didėjančiam energijos poreikiui patenkinti vis didesnę reikšmę turės atsinaujinantys energijos šaltiniai, iš kurių saulė turi didžiausią energijos potencialą.

Pirmą kartą 1839 m. fotovoltinį efektą pastebėjo A. E. Becquerel [5]. 1954 m. Bell laboratorijoje D. M. Chapin su kolegomis sukūrė pirmąją praktišką silicinę p-n sandūros saulės celę [6]. Po metų Hoffman Electronics pradėjo pardavinėti 2 % efektyvumo celes, kurių kaina buvo 1785 USD/W [7]. Šiuo metu komercinių monokristalinių silicinių saulės celių kaina yra sumažėjusi iki 0,5 USD/W, o efektyvumas pasiekęs apie 20 %. Nors siliciniai saulės elementai yra populiariausios celės, jos turi ir keletą trūkumų: didelio grynumo silicinių plokštelių gamyba yra brangi, elementai nelankstūs, trapūs bei nepralaidūs saulės šviesai, o tai riboja jų pritaikymą nišinėse srityse. Šių trūkumų neturi organiniai tūrinės heterosandūros (angl. *Bulk Heterojunction*, BHJ) saulės elementai, kurie gali būti įvairių spalvų, dalinai permatomi, gaminami pigiu spausdinimo būdu ant lankstaus pagrindo. Dėl šių savybių jie gali būti integruojami į nešiojamus elektroninius prietaisus, naudojami kaip spalvoti, elektros energiją generuojantys langai ir t. t.

Krūvininkų fotogeneracijos, atskyrimo, pernašos bei surinkimo ties atitinkamais elektrodais efektyvumas ir rekombinacijos procesai priklauso nuo tūrinės heterosandūros sluoksnio kompozicijos bei morfologijos. Siekiant

sukurti efektyviausius tūrinės heterosandūros saulės elementus tarp kitų parametrų būtina užtikrinti ir efektyvią krūvininkų pernašą. Vieni svarbiausių pernašos parametrų yra krūvininkų judriai ir rekombinacijos mechanizmai bei jų spartos. Šių parametrų įvertinimui naudojamos įvairios metodikos, tokios kaip lėkio trukmės (angl. *Time-of-flight*, ToF), krūvininkų ištraukimo tiesiškai kylančia įtampa (angl. *Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage*, CELIV), fotogeneruotų krūvininkų ištraukimas tiesiškai kylančia įtampa (foto-CELIV), injektuotų krūvininkų ištraukimas tiesiškai kylančia įtampa (i-CELIV). Deja, ToF tinkamas tik mažo laidumo storiems bandiniams, be to šiuo metodu įvertintos rekombinacijos spartos vertė stipriai priklauso nuo apkrovos varžos [8], CELIV tinkamas tik pagrindinių krūvininkų judrio įvertinimui, naudojant foto-CELIV galimos didelės paklaidos dėl fotogeneruotų krūvininkų pradinio pasiskirstymo ir rekombinacijos [9, 10, 11], i-CELIV judrio įvertinimo tikslumas stipriai priklauso nuo izoliatoriaus bei organinio sluoksnio talpų santykio, be to i-CELIV, taip pat kaip ir CELIV bei foto-CELIV, metodu išmatuota judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio yra apytikslė, DoI metodu įvertintas judris gali būti apytikslis esant dispersinei pernašai arba krūvininkų prilipimui, plazmos ekstrakcija netinkama plonų tūrinių heterosandūrų, naudojamų organiniuose saulės elementuose, krūvininkų pernašos savybių įvertinimui.

Šiame darbe buvo tobulinama i-CELIV metodika, pritaikytos dvi korekcijos, iš kurių pirmoji skirta tiksliam judrio įvertinimui nepriklausomai nuo izoliatoriaus bei organinio sluoksnio talpų santykio ir antroji, leidžianti atlikti tikslius judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio matavimus. Taip pat buvo įvertintos įvairių struktūrų trikomponenčių Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM saulės elementų fotoelektrinės charakteristikos bei nustatyta efektyviausia struktūra. Taipogi foto-CELIV bei ToF metodikomis buvo tirta krūvininkų rekombinacija, parodyta, kad foto-CELIV technika galima gauti labai netikslų rekombinacijos įvertinimą.

Disertaciją sudaro įvadas, 5 skyriai ir cituojamos literatūros sąrašas.

Pirmajame skyriuje pateikta literatūros apžvalga, supažindinama su konjuguotaisiais polimerais, aprašoma šuolinė krūvininkų pernaša juose, pateikiama organinių saulės elementų raida, paaiškinamas jų veikimo principas, fotogeneracijos bei rekombinacijos procesai.

Antrajame skyriuje aprašyta bandinių gamyba, jų gamyboje naudotos medžiagos bei eksperimentuose naudoti prietaisai.

Trečiajame skyriuje pateikti tyrimuose naudoti eksperimentiniai metodai: ToF bei jo modifikacija HI-RPV (angl. *High Intensity Resistance dependent Photo Voltage*) ir CELIV kartu su jo modifikacijomis foto-CELIV ir i-CELIV, pasiūlytos dvi i-CELIV korekcijos, būtinos norint gauti tikslesnes judrio priklausomybes nuo elektrinio lauko.

Ketvirtajame skyriuje pateiktos i-CELIV metodika išmatuotos įvairių kompozijų PCPDTBT:PC₆₁BM tūrinių heterosandūrų tiek skylių, tiek elektronų judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio esant skirtingoms temperatūroms. Taip pat pateikti krūvininkų pernašos trikomponenčiuose Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM rezultatai bei pademonstruota, kad esant ties kontaktais koncentruotam elektriniam laukui foto-CELIV metodika yra netinkama rekombinacijos procesų įvertinimui matuojant krūvio tankio kitimo dinamiką.

Penktajame skyriuje suformuluotos pagrindinės disertacijos išvados bei rezultatai.

Disertacijos pabaigoje pateiktas cituojamos literatūros sąrašas.

Pagrindiniai darbo tikslai

1. Pritaikyti i-CELIV metodiką tūrinės heterosandūros krūvininkų pernašos savybių tyrimams.
2. Nustatyti trikomponenčių Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM saulės elementų kompozicijos įtaką jų fotoelektrinėms savybėms.
3. Įvairiomis metodikomis iširti bimolekulinę rekombinaciją organiniuose saulės elementuose.

Darbo naujumas

1. Pirmą kartą pritaikyta i-CELIV metodika judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio matavimams, įvertinti tiek skylių, tiek elektronų Gausinio pasiskirstymo būsenų tankio pločiai; pasiūlytos dvi korekcijos, naudojamos judrio skaičiavimuose: naudojant pirmąją panaikinamos išmatuoto tranzito laiko bei judrio paklaidos esant ploniems organiniams sluoksniams, kurių talpa palyginama arba didesnė nei izoliatoriaus talpa; antroji taikoma judrio korekcijai dėl krūvininkų pernašos tiriamajame sluoksnyje esant kintamam elektrinio lauko stipriui.
2. Nustatyta, kad trikomponenčiuose Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM saulės elementuose didėjant polimero Si-PCPDTBT kiekiui didėja atviros grandinės įtampa ir krūvininkų judris, bet tuo pačiu išauga ir Lanževano rekombinacijos redukcijos koeficientas, kuris riboja šių elementų efektyvumą.
3. Parodyta, kad foto-CELIV metodika nustatyta redukuota krūvininkų tankio relaksacija sąlygota jų persiskirstymo.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. I-CELIV metodika tinkama elektronų ir skylių judrio priklausomybei nuo elektrinio lauko tyrimams.
2. Didėjant polimero Si-PCPDTBT kiekiui trikomponenčiuose Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM saulės elementuose išauga bimolekulinė rekombinacija, kuri riboja šių elementų efektyvumą.
3. Foto-CELIV metodika nustatyta redukuota krūvininkų tankio relaksacija sąlygota jų persiskirstymo.

Publikacijų sąrašas ir autoriaus indėlis

Darbo metu gauti rezultatai publikuoti 3 moksliniuose straipsniuose ir 9 moksliniuose pranešimuose tarptautinėse ir nacionalinėse konferencijose.

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose

Ši disertacija remiasi trimis straipsniais disertacijos tema:

1. Julius Važgėla, Kristijonas Genevičius, Gytis Juška, I-CELIV technique for investigation of charge carriers transport properties, Chemical Physics **478**, 126–129 (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.04.005>.
2. Julius Važgėla, Meera Stephen, Gytis Juška, Kristijonas Genevičius, Kęstutis Arlauskas, Charge Carrier Transport Properties in a Ternary Silole-Based Polymer:P3HT:PCBM Solar Cells, Lithuanian Journal of Physics **57** (1), 37–41 (2017), <https://doi.org/10.3952/physics.v57i1.3454>.
3. Julius Važgėla, Austėja Galvelytė, Gytis Juška, Mismatch of Bimolecular Recombination in Polymer TQ1/Fullerene Blends Employing Different Techniques, Organic Electronics **47**, 9–13 (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2017.04.030>.

Autoriaus indėlis rengiant straipsnius:

1 straipsnis. Autorius pagamino bandinius, atliko visus eksperimentinius matavimus, kartu su G. Juška pritaikė dvi korekcijas, būtinas judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko matavimams i-CELIV metodika, parašė rankraštį. Teorinę dalį parašė G. Juška.

2 straipsnis. Autorius atliko visus eksperimentinius matavimus, nustatė efektyviausias Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM saulės celes bei įvertino efektyvumą ribojančią rekombinaciją, kartu su M. Stephen parašė rankraštį.

3 straipsnis. Autorius atliko visus eksperimentinius matavimus, kartu su G. Juška nustatė foto-CELIV netinkamumą rekombinacijos tyrimams bei parašė rankraštį.

Didžioji dalis konferencijos pranešimų paruošta autoriaus.

Tezės tarptautinėse ir nacionalinėse konferencijose

1. Meera Stephen, Julius Važgėla, Kristijonas Genevičius, Kęstutis Arlauskas, Gytis Juška, Charge Transport in Binary & Ternary Photo-Active Blends Probed via Electrical Methods, 6th International Summit on Organic Solar Cells (ISOS-6), Šamberi, Prancūzija, 2013.

2. Julius Važgėla, Meera Stephen, Gytis Juška, Kristijonas Genevičius, Kompozicijos įtaka organinių tūrinės heterosandūros saulės elementų krūvininkų judriui bei rekombinacijai, Tarpdalykiniai tyrimai fiziniuose ir technologijos moksluose – 2014, Vilnius, 2014.

3. Kristijonas Genevičius, Nerijus Nekrašas, Gytis Juška, Julius Važgėla, Giedrius Juška, Meera Stephen, I-CELIV Method for Investigation of Charge Carriers Mobilities and Interface Recombination, ESOS – European Summer School on Organic Photovoltaic Stability, Kargesas, Prancūzija, 2015.

4. Julius Važgėla, Gytis Juška, Low Band Gap Polymer PCPDTBT:PC₆₁BM Bulk Heterojunction Solar Cells Investigated by MIS-CELIV technique, Functional Materials and Nanotechnologies, Vilnius, 2015.

5. Julius Važgėla, Gytis Juška, Kristijonas Genevičius, Charge Carrier Transport Studies with i-CELIV Method, Tarpdalykiniai tyrimai fiziniuose ir technologijos moksluose – 2016, Vilnius, 2016.

6. Julius Važgėla, Kristijonas Genevičius, Gytis Juška, Charge Carriers Transport Properties in PCBM:PCPDTBT Bulk Heterojunction

investigated by i-CELIV technique, International Symposium for the 80th Birthday of Prof. Alan J. Heeger, Lincas, Austrija, 2016.

7. Julius Važgėla, Kristijonas Genevičius, Gytis Juška, I-CELIV Technique for Charge Carriers Transport Studies, E-MRS Spring Meeting, Lilis, Prancūzija, 2016.

8. Julius Važgėla, Meera Stephen, Gytis Juška, Kristijonas Genevičius, Kęstutis Arlauskas, Reduced Bimolecular Recombination in a Ternary Silole-Based Polymer:P3HT:PCBM Solar Cell, IV Lithuanian-Ukrainian-Polish Meeting on Physics of Ferroelectrics, Palanga, 2016.

9. Julius Važgėla, Austėja Galvelytė, Gytis Juška, Mismatch of Non-Geminate Recombination in Polymer TQ1/Fullerene Blends Employing Different Techniques, HOPV 17, Lozana, Šveicarija, 2017.

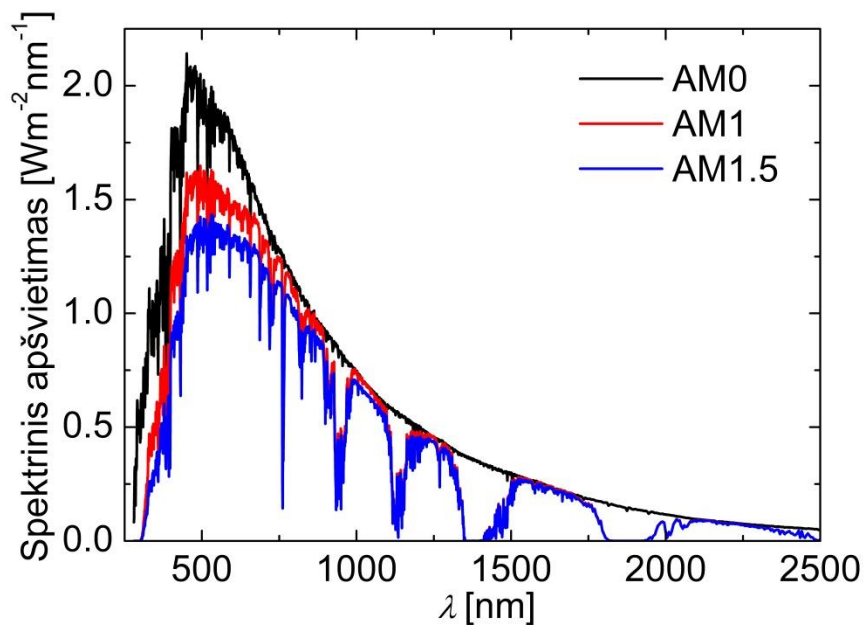
1. Literatūros apžvalga

1.1. Saulės elementai

Saulės elementai – tai prietaisai, konvertuojantys saulės energiją į elektros energiją. Saulės spektras ties atmosferos paviršiumi apibrėžiamas kaip AM0 (1 pav.), kurio galia yra $135,3 \text{ mW/cm}^2$. AM1 yra Žemės paviršių pasiekusios saulės spinduliuotės spektras ties zenitu. AM1.5 spektras apibūdinamas kaip $48,2^\circ$ laipsnių kampu krentanti Saulės spinduliuotė ties Žemės paviršiumi, kurios galia yra 100 mW/cm^2 . Saulės elementai tradiciškai yra skirstomi į tris kartas. I kartos elementai pagaminti iš kristalinio silicio, turi ilgesnį nei 20 metų tarnavimo laiką bei 15–20 % efektyvumą. Dėl sudėtingos gamybos šie elementai yra sąlyginai brangūs. II kartos celės yra plonasluoksnės, gaminamos vakuuminio garinimo būdu, turi apie 15 metų tarnavimo laiką bei 10–20 % efektyvumą. II kartai priskiriami amorfinio silicio, CIGS ($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$) bei CdTe elementai. Lyginant su I kartos elementais, plonasluoksnių celių gamybai reikalingas mažesnis medžiagos kiekis, gamybos procesai yra paprastesni, o patys elementai pigesni. III kartai priskiriami kelių sluoksnių didelio efektyvumo neorganiniai, organiniai, hibridiniai (organiniai / neorganiniai) bei perovskitiniai fotovoltiniai elementai. Pirmieji elementai yra labai brangūs ir naudojami tik nišinėse prietaikose, o likę III grupės elementai, priešingai nei I ir II kartos celės, gali būti gaminami kur kas pigesniu liejimo iš tirpalo būdu, todėl juos galima spausti ant lankstaus pagrindo pigiau, greitai bei didelio masto R2R (angl. *Roll-to-Roll*) būdu, kuris gali būti palyginimas su laikraščių spausdinimu.

Norint laikytis 2015 m. Paryžiaus klimato konferencijos (COP21) susitarimų, fotovoltinių (PV) elementų generuojama energija turėtų tapti vienu pagrindinių žaliosios elektros energijos šaltinių, o tam būtina užtikrinti, kad jų energetinis atsiperkamumas (laikas, per kurį visa saulės modulio fotogeneruota elektros energija tampa lygi elemento gamybai, instaliacijai bei priežiūrai

sunaudotam energijos kiekiui) būtų trumpesnis nei elementų tarnavimo laikas, o generuojamos elektros kaina (angl. *Levelized Energy Cost*, LEC), įvertinus visas instaliacijos bei išlaikymo išlaidas, būtų konkurencinga su kitų energijos šaltinių generuojamos elektros LEC. Modulių, sudarytų iš silicinių saulės celių, energetinis atsiperkamumas siekia 2–9 m., o sudarytų iš II kartos plonasluoksnių elementų 0,5–4 m. [12, 13]. Tuo tarpu organinių saulės elementų (angl. *Organic Photovoltaic*, OPV) energetinis atsiperkamumas net mažesnis nei metai [14, 15], o gamyba yra paprasčiausia.



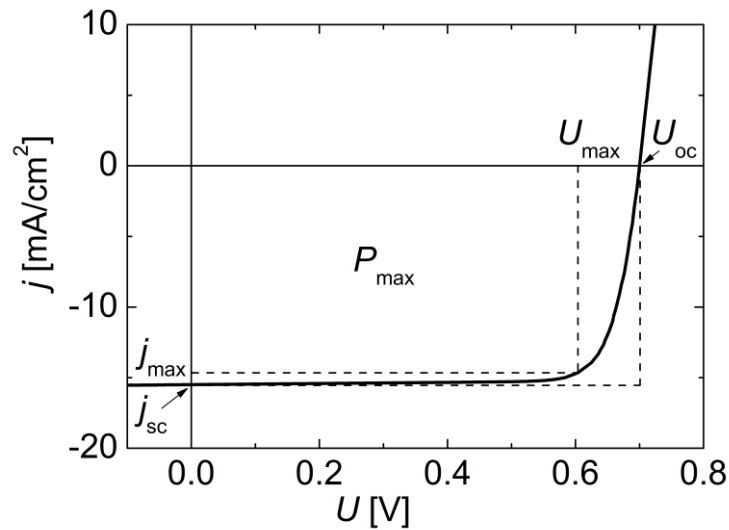
1 pav. Saulės spektras ties atmosferos paviršiumi (AM0, juoda linija), ties Žemės paviršiumi, kai Saulė yra zenite (AM1, raudona linija) arba sudaro 48,2° kampą su zenitu (AM1.5, mėlyna linija).

Vienas iš svarbiausių parametru, apibūdinančių įvairių gamybos technologijų saulės elementų perspektyvumą, yra naudingumo koeficientas (angl. *Power Conversion Efficiency*, PCE). Standartinis metodas, kuriuo yra įvertinamas PCE, yra saulės spektru AM1.5 apšviesto saulės elemento voltamperinės charakteristikos matavimas. PCE yra apibrėžiamas kaip saulės

elemento generuojamos elektros galios P_{SE} ir krentančio AM1.5 spektro galios $P_{AM1.5}$ santykis:

$$PCE = \frac{P_{SE}}{P_{AM1.5}} = \frac{J_{sc} U_{oc} FF}{P_{AM1.5}}, \quad (1.1)$$

čia J_{sc} yra trumpojo jungimo srovė, U_{oc} – atviros grandinės įtampa, FF – užpildos faktorius (angl. *Fill Factor*, FF), $FF = J_{max} U_{max} / J_{sc} U_{oc}$, J_{max} bei U_{max} yra atitinkamai srovės stipris bei įtampa ties maksimalios generuojamos galios tašku (2 pav.).



2 pav. Didelio efektyvumo organinio saulės elemento voltamperinė charakteristika.

Kiti du dažnai naudojami parametrai, apibūdinantys saulės elemento efektyvumą, yra išorinis kvantinis efektyvumas (angl. *External Quantum Efficiency*, EQE) bei vidinis kvantinis efektyvumas (angl. *Internal Quantum Efficiency*, IQE). EQE apibūdinamas kaip saulės elemento kontaktus pasiekusių elektronų bei krentančių fotonų santykis. Trumpojo jungimo srovę lemia EQE ties atitinkama fotono energija E :

$$J_{sc} = \int \Phi(E) EQE(E) dE, \quad (1.2)$$

čia $\Phi(E)$ yra AM1.5 spektro E energijos fotonų srautas.

IQE apibrėžiamas kaip kontaktus pasiekusių ir aktyviojoje srityje sugertų fotonų santykis. Efektyviuose saulės elementuose IQE beveik siekia 1 [16]. IQE gali būti apskaičiuojamas taip:

$$\text{IQE}(E) = \eta_a \eta_{\text{gen}} \eta_{\text{tran}} \eta_{\text{col}}, \quad (1.3)$$

kur η_a yra šviesos sugerties efektyvumas, $\eta_a = 1 - e^{-\alpha d}$, α – šviesos sugerties koeficientas, d – bandinio storis, η_{gen} – krūvininkų generacijos efektyvumas, η_{tran} – laisvų krūvininkų pernašos efektyvumas, η_{col} – krūvininkų surinkimo efektyvumas.

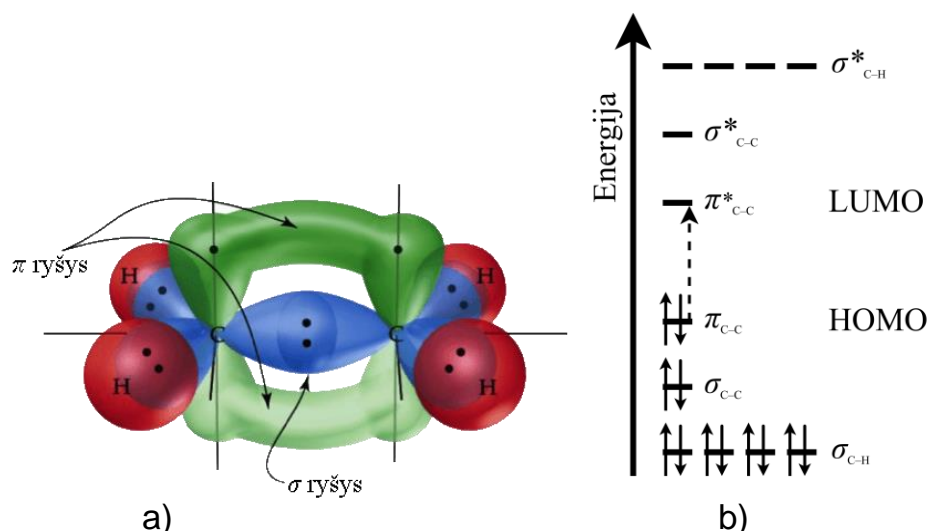
Išorinis kvantinis našumas susijęs su vidiniu kvantiniu našumu taip:

$$\text{EQE}(E) = \text{IQE}(E) \cdot (1 - R(E) - A_p(E)), \quad (1.4)$$

kur $R(E)$ yra bandinio atspindžio koeficientas, $A_p(E)$ parazitinė kontaktų sugertis.

1.2. Konjuguotieji polimerai

Organinės elektronikos užuomazgos siekia 1954 m., kuomet buvo aptiktas organinių junginių, oksiduotų halogenu, tamsinis laidumas [17]. Tolimesnei organinės elektronikos raidai didelį proveržį padarė 1977 m. atrastas konjuguoto polimero poliacetilenų laidumo padidėjimas 10^9 kartų polimerą oksiduojant, už kurį 2000 m. buvo skirta Nobelio premija chemijos srityje [18]. Dėl organinių medžiagų regimosios ir artimos regimajai spinduliuotės sugerties bei emisijos, o taip pat ir elektrinio laidumo, šios medžiagos naudojamos organinių lauko efekto tranzistorių, organinių šviestukų bei organinių saulės elementų gamyboje.



3 pav. a) σ ir π ryšių susidarymas eteno (C_2H_4) molekulėje. Adaptuota pagal [19]; b) eteno molekulės energetinių būsenų schema. Punktyrine rodykle pavaizduotas mažiausios galimos energijos optinis sužadėjimas. Adaptuota pagal [20].

Visi organiniai junginiai sudaryti iš anglies bei vandenilio atomų bei dažnai kartu ir iš kitų atomų (deguonies, azoto, fosforo, sieros, halogenų). Molekuliniame ryšyje dalyvauja tik atomo išorinio sluoksnio elektronai, todėl nagrinėjant fotoelektrines organinių medžiagų savybes svarbu detaliau aptarti išorinio sluoksnio elektronų konfigūraciją. Pagrindinės būsenos anglies atomas turi $1s^2 2s^2 2p^2$ konfigūraciją, t. y. valentiniame sluoksnyje po du elektronus s bei p orbitalėse. Vienas elektronas s orbitalėje pereina į p orbitalę. Organiniuose puslaidininkuose šios s ir p orbitalės suformuoja tris hibridines sp^2 orbitales, kurios išsidėsto vienoje plokštumoje, bei vieną p orbitalę, kuri yra statmena šiai plokštumai. Trys sp^2 orbitalės sudaro tris σ ryšius, o p orbitalė – π ryšį. 3 pav. a pavaizduoti eteno molekulės σ (mėlyna spalva) ir π ryšiai (žalia spalva). Kiekvienas anglies atomas sudaro po du σ ryšius su vandenilio atomais bei vieną σ ryšį su kitu anglies atomu. π ryšys susidaro tarp anglies atomų esant šoninei skirtingų anglies atomų p orbitalių sanklotai. Taigi, tarp eteno anglies atomų susidaro dvigubas ryšys, σ ir π . Jei skirtingų atomų valentinių elektronų banginės funkcijos turi vienodą fazę, susidarant molekuliniam ryšiui elektroninio

debesėlio tankis tarp atomų, o tuo pačiu ir Kulono traukos jėga, padidėja ir susidaro rišančioji molekulinė orbitalė (σ arba π , priklausomai nuo susidariusio ryšio). Jei elektronų banginės funkcijos turi skirtingą fazę, elektronų debesėlis lokalizuojasi atomų šonuose, susidaro skiriančioji molekulinė orbitalė (σ^* arba π^*). Molekulę sužadinant elektronai iš rišančiosios molekulinės orbitalės persoka į skiriančiąją orbitalę, kurios energija yra didesnė (3 pav. b punktyrine rodykle pavaizduotas mažiausios galimos energijos šuolis iš π į π^* orbitalę). π jungties energija yra mažesnė nei σ jungties, todėl rišančiojoje π orbitalėje esantys elektronai turi didesnę energiją nei esantys σ orbitalėje. π orbitalė dar vadinama HOMO (angl. *Highest Occupied Molecular Orbital*). Sužadinti elektronai mažiausią energiją turi skiriančiojoje π^* orbitalėje, kuri yra vadinama LUMO (angl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). HOMO bei LUMO lygmenys atitinka valentinę bei laidumo juostas neorganinėse medžiagose, o šių lygmenų skirtumas – draustinį energijų tarpą. Įprastai LUMO bei HOMO lygmenų skirtumas yra tarp 1 ir 3 eV, kuris atitinka infraraudonosios spinduliuotės ir regimosios šviesos fotonų energiją.

Benzeno žiedą sudaro šeši anglies atomai, tarp kurių yra viengubos σ bei dvigubos σ ir π jungtys. Benzeno žiedas yra Kekulė struktūra, kurioje viengubos bei dvigubos jungtys nuolat keičia viena kitą. Taigi, susidaro delokalizuotos elektroninės orbitalės, kuriose elektronai yra delokalizuoti. Ši elektronų delokalizacija yra elektrinio laidumo organiniuose sluoksniuose prigimtis. Delokalizuoti elektronai gali susidaryti ne tik benzeno žieduose, bet ir polimeruose, kurie turi vieną kitą keičiančias viengubas bei dvigubas jungtis. Šie polimerai yra vadinami konjuguotaisiais polimerais. Deja, elektronų delokalizacija konjuguotuose polimeruose yra ribojama cheminės grandinės defektų, mazgų, susisukimų, dėl kurių efektyvios konjugacijos, dar vadinamos lokalsios būsenos, ilgis yra kur kas trumpesnis nei polimero grandinės ilgis, įprastai apie 5–15 monomerų [21]. Skirtingai nei kristaliniuose puslaidininkiuose, kuriuose krūvininkai juda beveik laisvai, konjuguotuose polimeruose krūvininkų pernaša vyksta šuolinės pernašos būdu iš vienos

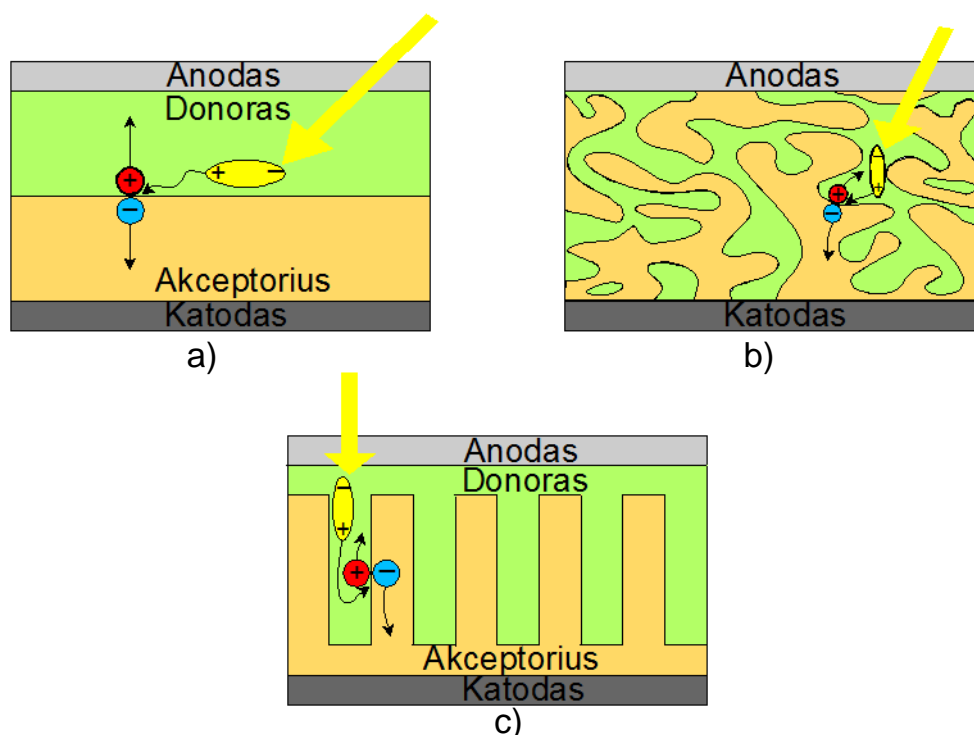
lokaliosios būsenos į kitą [22]. Plačiau ji bus aptarta 1.3.2 skyrelyje. Dėl netvarkios struktūros krūvininkų judris organinėse medžiagose yra keliomis eilėmis mažesnis nei kristaliniuose puslaidininkiuose. Bet tai nėra pagrindinis faktorius, ribojantis organinių saulės elementų efektyvumą [23].

1.3. Tūrinės heterosandūros saulės elementai

Ploni organiniai polimerų sluoksniai gali būti formuojami spausdinimo būdu (šilkografija (angl. *screen printing*), tampografija (angl. *pad printing*), giliaspaude (angl. *gravure printing*), fleksografinė spauda (angl. *flexographic printing*), rašaliniu spausdinimu (angl. *inkjet printing*)) arba padengimo technologijomis (liejimu iš tirpalo (angl. *drop casting*), liejimu iš tirpalo išsukant (angl. *spin coating*), daktaro peiliu (angl. *doctor blading*), dažymu (angl. *painting*), purškimu (angl. *spray coating*), liejimu per angą (angl. *slot-die coating*), liejimu per plyšį (angl. *curtain coating*), sluoksnių liejimu (angl. *slide coating*), užtepimo peiliu (angl. *knife-over-edge coating*), rašaliniu spausdinimu) [24]. Maža organinių sluoksnių formavimo kaina gali būti užtikrinta juos formuojant R2R būdu. Iš išvardintų organinių sluoksnių formavimo būdų šilkografija, giliaspaude, fleksografinė spauda, rašalinis spausdinimas, liejimas per angą ir liejimas per plyšį yra lengvai pritaikomi R2R spausdinime bei pasižymi mažu medžiagos iššvaistymu [25].

1986 m. Ching W. Tang su bendradarbiais sukūrė mažų molekulių masių molekulių saulės celę, kurios aktyvioji sritis (heterosandūra) sudaryta iš dviejų sluoksnių skirtingo laidumo medžiagų (4 pav. a) [26]. Šis saulės elementas pasiekė 1 % naudingumo koeficientą. Organinių medžiagų dielektrinė skvarba yra maža lyginant su neorganinių medžiagų analogišku parametru. Šis skirtumas organinėse medžiagose lemia didelę Kulono traukos jėgą, dėl kurios fotosužadinta elektrono ir skylės pora yra surišta į mažo spindulio Frenkelio eksitoną, kurio ryšio energija yra apie 0,3–1 eV, o difuzijos nuotolis apie 5–20

nm [27, 28]. Šis didelės energijos Frenkelio eksitonas gali disocijuoti dėl didelės šiluminės energijos arba pasiekęs kontaktus ar donoro bei akceptoriaus (D–A) ribą (4 pav. a). Deja, šiluminė energija yra kur kas mažesnė už eksitono ryšio energiją, o organinių dvisluoksnių saulės elementų aktyviosios srities storis yra kur kas didesnis už Frenkelio eksitono difuzijos nuotolį. Taigi, dvisluoksnės heterosandūros saulės celėse didžioji dalis eksitonų nepasiekia skirtingo laidumo medžiagų sandūros ir rekombinuoja.



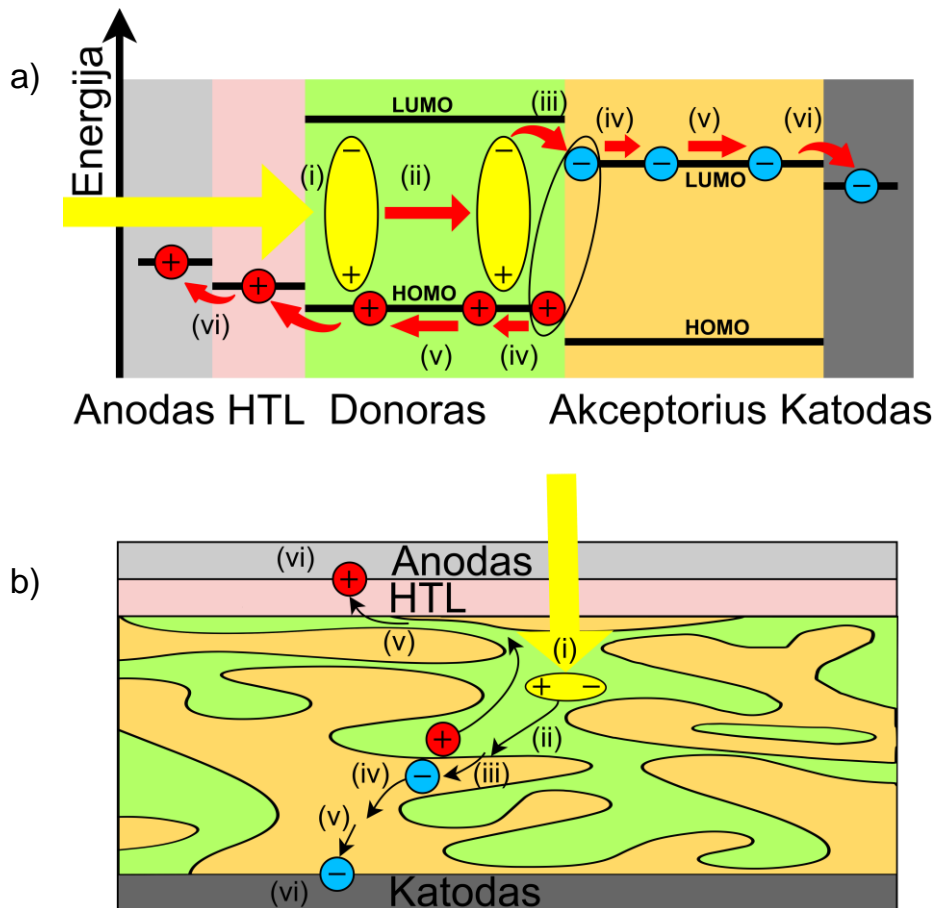
4 pav. Įvairių struktūrų organiniai saulės elementai: a) dvisluoksnis; b) tūrinės heterosandūros; c) idealios tvarkos tūrinės heterosandūros. Kiekvienoje iš struktūrų donorinėje medžiagoje fotosužadintas eksitonas difunduoja iki donoro–akceptoriaus ribos, skyla į elektroną bei skylę bei atitinkamomis medžiagomis pernešami iki kontaktų.

Kaip šios problemos sprendimas 1995 m. buvo pasiūlyta tūrinė heterosandūra (4 pav. b) [29]. Ši struktūra gali būti suformuota liejant didelių molekulinį masių donoro bei akceptoriaus tirpalą bei išsukant padėklą arba garinant mažų molekulinį masių donoro bei akceptoriaus molekules. 2005 m.

tyrėjai atkreipė dėmesį, kad tūrinės heterosandūros formavimo greitis stipriai įtakoja morfologiją (donoro bei akceptorius fazių atskyrimą) bei turi didelę svarbą efektyviai elektronų bei skylių pernašai [30]. Siekiant pagaminti didelio efektyvumo BHJ saulės elementus svarbu, kad BHJ morfologija užtikrintų efektyvius krūvininkų perkoliacijos takus. Liejimo iš tirpalo būdu pagaminta tūrinė heterosandūra yra netvarkinga, suformuojamos sritys, kurių plotis yra didesnis už dvigubą eksitono difuzijos nuotolį. Dėl šios priežasties dalis eksitonų per savo gyvavimo laiką nepasiekia D–A sandūros ir įvyksta Onzagerio tipo rekombinacija. Ideali BHJ turėtų būti sudaryta iš vertikaliai orientuotų donoro–akceptorius stulpelių, kurių plotis būtų ne didesnis nei maždaug 20 nm (4 pav. c). Šios struktūros saulės elementuose visi eksitonai pasiektų D–A ribą, disocijuotų į elektroną ir skylę, kurie atitinkamomis medžiagomis būtų pernešami į anodą bei katodą. Būtų išvengiama Onzagerio tipo rekombinacijos. Krūvininkų pernašos metu vyktų tik bimolekulinė rekombinacija, kurios metu rekombinuoja iš skirtingų eksitonų susidarę priešingo poliarumo krūvininkai. Deja, idealios struktūros saulės elementų gamyba sudėtinga bei brangi ir todėl gamyboje naudojama 4 pav. b pavaizduota tūrinė heterosandūra.

Organinių tūrinės heterosandūros saulės elementų veikimo principas pavaizduotas (5 pav.). BHJ saulės elementuose įprastai didžioji dalis Saulės spinduliuotės sugerama donorinėje medžiagoje, kurioje yra fotogeneruojami Frenkelio eksitonai (i). Kaip minėta, dėl trumpos eksitono gyvavimo trukmės būtina, kad nuotolis, kurį fotogeneruotas eksitonas turi įveikti iki D–A sandūros, neviršytų 20 nm. Esant efektyviai morfologijai didžioji dalis eksitonų pasieks D–A sandūrą. Dėl trumpos eksitonų gyvavimo trukmės dalis eksitonų rekombinuos Onzagerio tipo rekombinacijos būdu. Eksitonui pasiekus D–A sandūrą (ii), eksitono disocijacija įvyks jei energijos skirtumas tarp donoro bei akceptorius LUMO lygmenų yra didesnis nei eksitono ryšio energija, 0,12 eV [31]. Mažėjant donoro ir akceptorius LUMO lygmenų skirtumui eksitono disocijacijos efektyvumas artėja link nulio. Bakminsterio fullerėnai, C₆₀ ir jų dariniai, tokie kaip [6,6]-fenil-C₆₁-butyric rūgšties metilo esteris (PC₆₁BM) bei

[6,6]-fenil-C₇₁-butyric rūgšties metilo esteris (PC₇₁BM), pasižymi puikiomis akceptorinėmis savybėmis ir yra plačiausiai naudojami akseptoriai. Šie akseptoriai pasižymi efektyvia bei ultrasparčia (<100 fs daugumoje optimizuotų sistemų) elektrono pernaša į akceptoriaus molekulę (iii) [32], kurią daugiausiai lemia elektronų būsenų delokalizacija gryną fulere-



5 pav. a) Standartinės struktūros tūrinės heterosandūros saulės elemento energetiniai lygmenys; b) tūrinės heterosandūros saulės elementas. Fotogeneruotas eksitonas (i) difunduoja iki donoro–akceptoriaus sandūros (ii), eksitonas disocijuoja elektronui pereinant į akceptoriaus molekulę (iii), suardoma Kulono traukos jėga surišta elektrono–skylės pora (iv), elektronai bei skylės šuolinės pernašos būdu pasiekia atitinkamus kontaktus (v), krūvininkų ekstrakcija (vi). HTL – skylinio laidumo medžiaga. Adaptuota pagal [33].

nų fazėse [34]. Efektyvi eksitonų disocijacija įtakoja stipriai sumažintą Onzagerio tipo rekombinaciją bei didelį OPV efektyvumą. Po Frenkelio eksitono disocijacijos elektronas ir skylė yra vis dar surišti į krūvio pernašos (CT) eksitoną (iv), kurio ryšio energija yra viena eile didesnė už $k_B T$, kur k_B – Bolcmano konstanta, T – aplinkos temperatūra, ir kurio disocijacija priklauso nuo elektrinio lauko, temperatūros bei aktyvaus sluoksnio morfologijos [35]. Disocijavus CT eksitonui sukuriamai laisvieji krūvininkai, kurie šuolinės pernašos būdu pernešami iki kontaktų (v), kuriuose jie yra surenkami (vi). Fotogeneracija, šuolinė krūvininkų pernaša bei rekombinacijos mechanizmai bus aptarti detalčiau sekančiuose poskyriuose.

Svarbu paminėti, kad PC₆₁BM ir įvairių skylinio laidumo polimerų, tarp jų ir plačiai naudojamo poli(3-heksiltiofen-2,5-diilo) (P3HT), BHJ saulės elementų atviros grandinės įtampa randama pagal [36]:

$$U_{oc} = \frac{1}{e} \left(|E_{HOMO}^D| - |E_{LUMO}^A| \right) - 0,3, \quad (1.5)$$

kur e yra elektrono krūvis, E_{HOMO}^D ir E_{LUMO}^A – atitinkamai donoro HOMO bei akceptoriaus LUMO lygmenų energijos (5 pav. a).

1.3.1. Fotogeneracija

Pirmasis žingsnis saulės energijos konvertavime į elektros energiją yra šviesos sugertis saulės elemente bei krūvininkų fotogeneracija. Šviesos sugertis organinio saulės elemento aktyviojoje srityje aprašoma Bugerio–Lamberto–Bero dėsnio:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}, \quad (1.6)$$

kur I_0 yra krintančios, o I – praėjusios šviesos intensyvumas, α – aktyviosios srities sugerties koeficientas, d – aktyviosios srities storis.

Kaip buvo minėta, polimero HOMO bei LUMO lygmenų skirtumas atitinka draustinių energijų tarpą. Taigi, organinės medžiagos, analogiškai kaip ir neorganinės, nesugeria fotonų, kurių energija yra mažesnė nei šių lygmenų skirtumas, t. y. krūvininkus fotogeneruoja tik tie fotonai, kurių bangos ilgis yra mažesnis nei maždaug 1200 nm. Kuo mažesnis donoro (akceptoriaus) HOMO bei LUMO lygmenų skirtumas, tuo geresnė donoro (akceptoriaus) sugertis bei tuo didesnė trumpojo jungimo srovė J_{sc} . Deja, mažėjant donoro ir akceptoriaus draustiniams tarpams, mažėja atviros grandinės įtampa U_{oc} ((1.5) lygtis), o tuo pačiu ir saulės elementų naudingumo koeficientas ((1.1) lygtis). Įvairūs teoriniai skaičiavimai parodė, kad didžiausias BHJ saulės elementų efektyvumas yra iki 15 %, kai E_{HOMO}^D ir E_{LUMO}^A skirtumas yra 1,45–1,9 eV [37].

Skirtingai nei neorganinių medžiagų, polimerų sugerties koeficiento α vertės yra priklausomos nuo spinduliuotės bangos ilgio. Tam, kad būtų sugerta kuo didesnė dalis fotonų, efektyvių organinių saulės celių aktyviosios srities sugerties spektras turėtų būti kuo panašesnis į AM1.5 spektrą (1 pav.). Taigi, akceptoriaus ir donoro spektrai turi persidengti ir kuo labiau atitikti AM1.5 spektrą. Kadangi dauguma organinių puslaidininkių turi labai didelį sugerties koeficientą (keliomis eilėmis didesnį nei kristalinis silicis), organinių saulės elementų aktyviosios srities storis (60–110 nm) yra kur kas mažesnis nei kristalinio silicio celių ir yra pakankamas užtikrinti kokybišką Saulės spinduliuotės sugertį.

Visgi, sąlyginai prastas BHJ aktyviojoje srityje naudojamų medžiagų sugerties spektro persidengimas su AM1.5 spektru yra vienas pagrindinių efektyvumą ribojančių veiksnių [38]. Siekiant pagerinti šviesos sugertį gali būti naudojamos įvairios strategijos: (i) PC₆₁BM pakeitimas geresnę sugertį turinčiu PC₇₁BM [39, 40] arba ne fulereniniais akceptoriais [31, 41]; (ii) mažo draustinio tarpo plataus sugerties spektro donorų naudojimas [42]; (iii) trikomponentiniai BHJ elementai [38, 43, 44, 45]; (iv) tandeminiai saulės elementai [46, 47].

1.3.2. Krūvininkų pernaša

Organiniai puslaidininkiai yra netvarkios struktūros, kuriuose krūvininkai yra pernešami šuolinės pernašos būdu. Šios pernašos sparta priklauso nuo energijos skirtumo ir atstumo tarp lokalių būsenų, kurių energetinis pasiskirstymas aprašomas Gausiniu energijų spektru (6 pav. a):

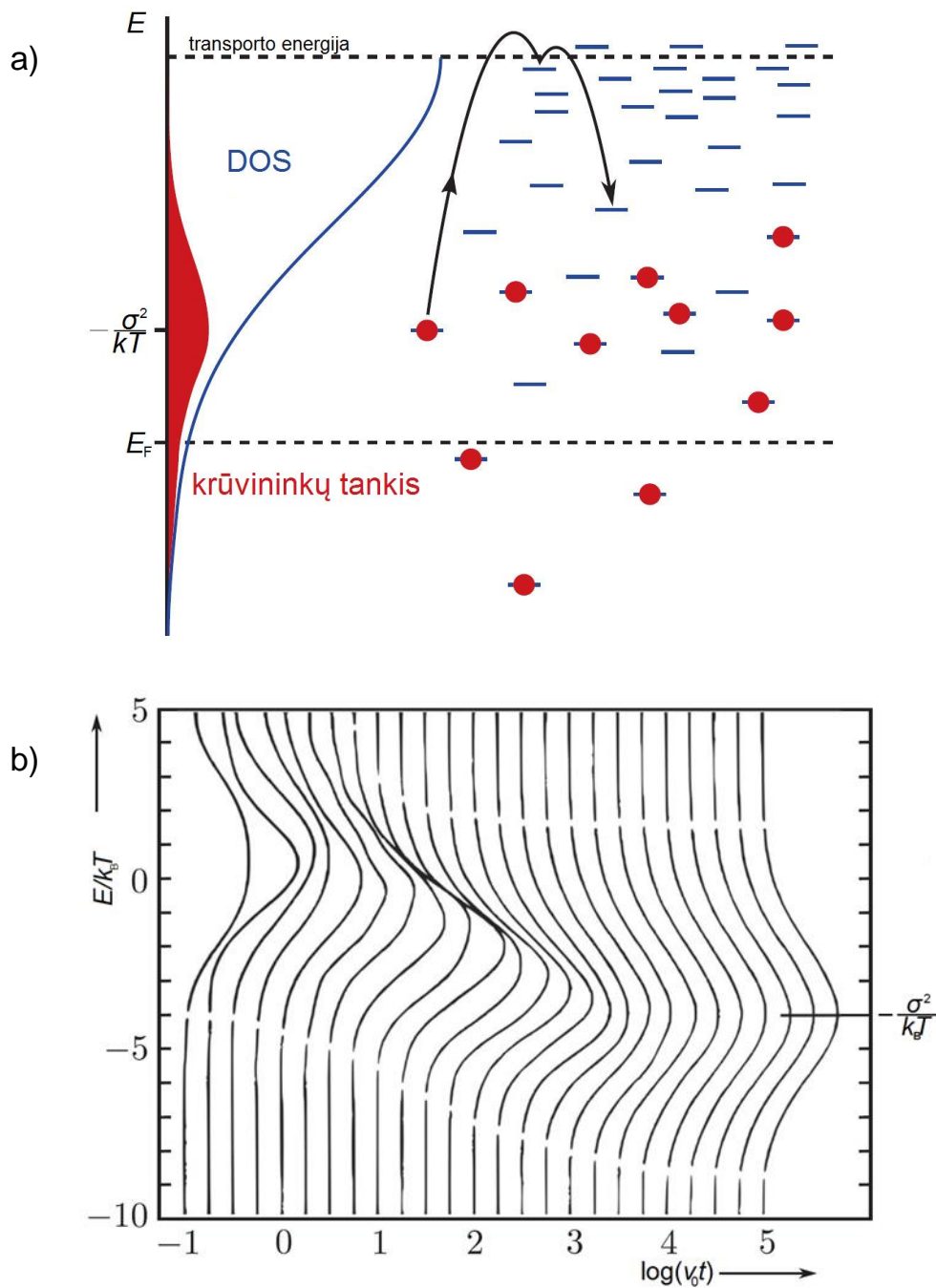
$$g(E) = \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1.7)$$

čia σ yra Gausinio pasiskirstymo būsenų tankio (angl. *Density of States*, DOS) plotis, įprastai $\sigma \approx 100$ meV [22], N – lokalizuotų būsenų, per kurias gali šuoliuoti krūvininkai, koncentracija. Kuo didesnė tvarka, tuo didesnis Gausinio DOS plotis. 100 meV pločio Gausinis DOS lemia iki 0,3 V ((1.5) lygtyje paskutinis narys) mažesnę atviros grandinės įtampą lyginant su idealiai tvarkinga ($\sigma = 0$) struktūra [48].

Krūvininkas gali peršokti į aukštesnės energijos būseną tik sugėręs fononą. Krūvininko šuoliavimo iš užimtos žemesnės energijos būsenos i į laisvą aukštesnės energijos būseną j , tarp kurių yra r_{ij} atstumas, dažnis ν_{ij} aprašomas Milerio–Abrahamo lygtimi [49]:

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{|E_i - E_j| + |E_i - E_F| + |E_j - E_F|}{2k_B T}\right), \quad (1.8)$$

kur ν_0 yra dažnai vadinamas bandymo ištrūkti (angl. *attempt-to-escape*) dažniu, kuris priklauso nuo šuoliavimą sukeliančios sąveikos mechanizmo (vykstant fononinei sąveikai jo vertė artima fononų dažniui, $\nu_0 \approx 10^{12}$ Hz [50]), α – krūvininko lokalizacijos ilgis lokalizuotoje būsenoje (įprastai apie 10^{-10} m



6 pav. a) Pusiausvyrų krūvininkų energijų Gausinis DOS pasiskirstymas. Šuolinėje pernašoje dalyvauja tik tie krūvininkai, kurių energija yra ne mažesnė nei transporto energija; b) Krūvininkų energijos relaksacija Gausiniame DOS būsenų pasiskirstyme, kurio plotis $\sigma = 2kT$. $-\sigma^2/k_B T$ yra teorinė vidutinė relaksavusių krūvininkų energija. Adaptuota pagal [51].

[52, 53]), E_i (E_j) – krūvininko energija būsenoje i (j), E_F – Fermi lygmens energija. Krūvininkui šuoliuojant iš užimtos aukštesnės energijos būsenos į žemesnės energijos laisvą būseną (1.8) lygtyje antroji eksponentė yra lygi 1.

Jei būsenų i ir j energijos E_i bei E_j yra gerokai didesnės nei E_F , abi būsenos bus tuščios ir nedalyvaus krūvio pernašoje. Analogiškai, jei E_i ir E_j yra gerokai mažesnės nei Fermi lygmens energija, i ir j būsenos bus užimtos ir šuolinė krūvininkų pernaša tarp jų taip pat negalima. Kadangi Fermi lygmens energija priklauso nuo krūvininkų tankio n , tai ir krūvininkų šuoliavimo tikimybė ((1.8) lygtis), o tuo pačiu ir krūvininkų judris, priklauso nuo n [49].

Naudojant Monte Karlo simuliacijas buvo gauta judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio F bei temperatūros T išraiška esant Gausiniam DOS pasiskirstymui [22]:

$$\mu(T, F) = \mu_0 \exp\left[-\frac{2}{3}\left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2\right] \exp\left\{C\left[\left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2 - \Sigma^2\right] F^{\frac{1}{2}}\right\}, \quad (1.9)$$

čia μ_0 yra judris, kai nėra energetinės netvarkos, C – konstanta, Σ – pozicinės netvarkos parametras, F – elektrinio lauko stipris.

Fotogeneruoti krūvininkai prieš pasiekdami kontaktus dėl termalizacijos netenka apie 0,3–0,5 eV energijos [54]. Vykstant termalizacijai krūvininkų energijų Gausinis DOS pasiskirstymas slenka link žemesnių energijų kol šio pasiskirstymo centras nusistovi ties energija, lygia $-\sigma^2/k_B T$ (6 pav. b). Dėl termalizacijos taip pat mažėja ir krūvininkų judris nuo laiko $\mu(t)$. Taigi, krūvininkų judrio mažėjimą nuo laiko lemia tiek krūvininkų tankio mažėjimas dėl rekombinacijos, kuris įtakoja Fermi energijos lygmenį ir judrį, tiek ir krūvininkų termalizacija.

1.3.3. Rekombinacija

Vienas pagrindinių procesų, ribojančių organinių tūrinės heterosandūros elementų efektyvumą, yra fotogeneruotų krūvininkų tankio mažėjimas dėl

rekombinacijos. Kai prie saulės elemento yra prijungta atviros grandinės įtampa U_{oc} , visi fotogeneruoti krūvininkai rekombinuoja. Kuo rekombinacija yra lėtesnė, tuo didesnis fotogeneruotų krūvininkų tankis ir tuo pačiu didesnė trumpo jungimo srovė bei U_{oc} .

Elektronų tankio kitimas saulės elemente gali būti aprašomas taip:

$$\frac{dn}{dt} = G - R, \quad (1.10)$$

čia n yra elektronų tankis, t – laikas, G – generacijos sparta, R – rekombinacijos sparta.

Elektronų tankio mažėjimas dėl rekombinacijos gali būti išreikštas kaip:

$$\frac{dn}{dt} = -R = -k_0 n^{\lambda+1}, \quad (1.11)$$

kur k_0 yra rekombinacijos koeficientas, nepriklausantis nuo krūvininkų tankio, $\lambda+1$ – stebimos rekombinacijos laipsnis.

Suintegravus (1.11) lygtį gauname krūvininkų tankio priklausomybę nuo laiko:

$$n(t) = \left(n(0)^{-\lambda} + \lambda k_0 t \right)^{-1/\lambda}. \quad (1.12)$$

Organiniuose saulės elementuose vykstančią rekombinaciją galima skirstyti į ties kontaktais ir donoro–akceptorius sandūroje vykstančią rekombinaciją. Rekombinacija D–A sandūroje gali įvykti, kai susitinka judrūs arba judrus ir prilipęs krūvininkai. Pirmoji yra antro laipsnio ir vadinama Lanževano rekombinacija, kurios sparta priklauso nuo elektronų bei skylių susitikimo tikimybės [55]:

$$R_L = k_L (np - n_1 p_1) \approx k_L np, \quad (1.13)$$

kur p yra skylių tankis, $n_i(p_i)$ – savųjų elektronų (skylių) tankis, k_L – Lanževano rekombinacijos koeficientas, $k_L = e(\mu_n + \mu_p)/\varepsilon_s \varepsilon_0$, μ_n (μ_p) – elektronų (skylių) judris, ε_s yra aktyviosios srities santykinė dielektrinė skvarba, ε_0 – absoliutinė dielektrinė skvarba. Tačiau kai kuriuose polimeriniuose sluoksniuose buvo pastebėta rekombinacija, kurios sparta yra kur kas mažesnė nei Lanževano rekombinacijos [11, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63]. Tokiu atveju antro laipsnio redukuotos rekombinacijos koeficientas k gali būti išreikštas kaip:

$$k = \xi k_L = \xi \frac{e(\mu_n + \mu_p)}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (1.14)$$

kur ξ yra Lanževano rekombinacijos redukcijos koeficientas, $\xi = 1$ neredukuotos Lanževano rekombinacijos atveju ir $\xi < 1$ jei rekombinacija yra redukuota. Įprastai organiniuose saulės elementuose Lanževano rekombinacijos redukcijos koeficiento ξ vertės yra nuo 10^{-4} iki 1 [56, 64, 65].

Dėl energetinės ir erdvinės netvarkos judrūs krūvininkai gali prilipti būsenose su mažu išlaisvinimo koeficientu. Prilipimo būseną apibūdinama kaip būseną, iš kurios Milerio-Abrahamo šuoliavimo sparta ((1.8) lygtis) yra gerokai mažesnė nei vidutinė. D–A sandūroje susitikus judriam ir prilipusiam krūvininkui vyksta pirmojo laipsnio vadinamoji Shockley-Read-Hall (SRH) rekombinacija, kurios sparta apibūdinama kaip [66]:

$$R_{SRH} = \frac{C_n C_p N_t n p}{C_n (n + n_1) + C_p (p + p_1)}, \quad (1.15)$$

kur C_n (C_p) yra elektronų (skylių) prilipimo koeficientas, N_t – elektronų prilipimo būsenų tankis, n_1 (p_1) – pusiausvyrų elektronų (skylių) tankis n (p) laidumo srityje, $n_1 p_1 = n_i p_i$.

Esant dideliame prilipimo būsenų tankiui rekombinacijos laipsnis artimas 1, vyrauja SRH rekombinacija. Kai prilipimo būsenų tankis yra mažas, dominuoja antro laipsnio Lanževano rekombinacija. Jei krūvininkų tankis yra

didelis, net ir esant dideliam N_t prilipimo būsenos bus užpildytos ir vyraus antro laipsnio rekombinacija. Taigi, rekombinacijos laipsnis priklauso nuo prilipimo būsenų tankio, prilipimo koeficientų bei krūvininkų tankio.

Ties kontaktais vykstančios rekombinacijos spartą galima išreikšti kaip:

$$R_{\text{kont}} = (k_{S,p} + k_{S,n})np, \quad (1.16)$$

kur $k_{S,p}$ ($k_{S,n}$) yra skylių ties katodu (elektronų ties anodu) rekombinacijos koeficientas.

Visos rūšies rekombinacijos mažina ne tik trumpojo jungimo srovės tankį ir FF, bet ir atviros grandinės įtampą [32]. Jei katodas ir anodas yra ne ominiai bei neselektyvūs kontaktai, U_{oc} lygi [67, 68]:

$$U_{oc} = \frac{1}{e}(E_g - \varphi_{\text{cat}} - \varphi_{\text{anod}}), \quad (1.17)$$

kur φ_{cat} ir φ_{anod} yra atitinkamai elektronų injekcijos barjeras ties katodu bei skylių injekcijos barjeras ties anodu, E_g – draustinis energijų tarpas, $E_g = |E_{\text{HOMO}}^D - E_{\text{LUMO}}^A|$.

Jei kontaktai yra idealiai selektyvūs, U_{oc} yra pasiekama kai fotogeneracijos sparta tampa lygi rekombinacijos spartai ir išreiškiama kaip [69]:

$$U_{oc} = \frac{1}{e} \left[E_g - k_B T \ln \left(\frac{(k'_L + k_{\text{SRH}}) N_v N_c}{G_L} \right) \right], \quad (1.18)$$

čia N_v (N_c) yra efektinis skylių (elektronų) būsenų tankis, G_L – fotogeneracijos spartos koordinatinis integralas, $G_L = (1/d) \int_0^d G(x) dx$.

Realybėje, priklausomai nuo saulės elementų gamybos bei degradacijos, ties kontaktais egzistuoja skirtingos apimties priemaišų sukelti rekombinaciniai

centrai ir todėl (1.18) lygties išraiškoje turi būti įvertinti skylių ties katodu $k_{S,p}$ bei elektronų ties anodu $k_{S,n}$ rekombinacijos koeficientai. Taigi, kai kontaktai nėra idealiai selektyvūs, atviros grandinės įtampos išraiška [70]:

$$U_{oc} = \frac{1}{e} \left[E_g - k_B T \ln \left(\frac{(k'_L + k_{SRH} + k_{S,p} + k_{S,n}) N_v N_c}{G_L} \right) \right], \quad (1.19)$$

Įvertinus visų rūšių rekombinacijas, elektronų tankio kitimas saulės elemente gali būti aprašomas kaip:

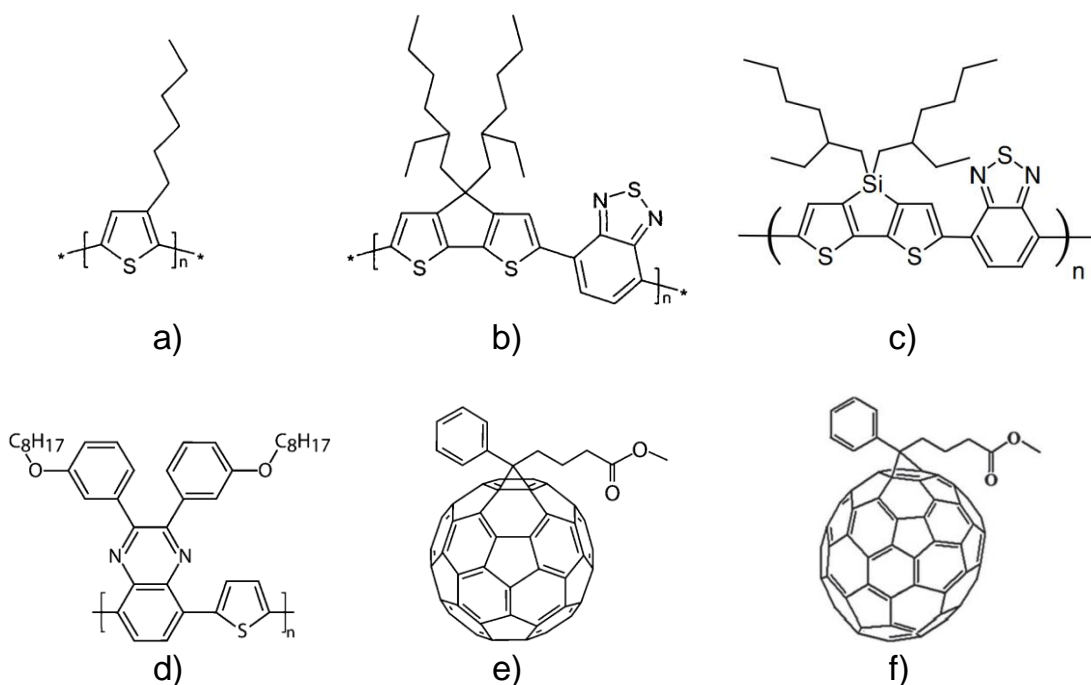
$$\frac{dn}{dt} = G - np \left(\xi k_L + \frac{C_n C_p N_t}{C_n n + C_p p} + k_{S,p} + k_{S,n} \right). \quad (1.20)$$

2. Eksperimentas

Šiame skyriuje bus aptartos naudotos medžiagos, jų cheminės struktūros bei optinės sugerties spektrai, bandinių gamyba, jų struktūra ir eksperimentuose naudoti prietaisai.

2.1. Medžiagos

Eksperimentuose naudotų bandinių aktyviųjų sričių gamybai buvo naudoti keturi skirtingi skylinio laidumo π konjuguoti polimerai (7 pav. a, b, c, d) bei du elektroninio laidumo fullerenų dariniai (7 pav. e, f). Polimerai: poli(3-heksiltiofen-2,5-diilas) (P3HT), poli[2,6-(4,4-bis(2-etilheksil)-4H-ciklopenta[2,1-b;3,4-b']ditiufen)-alt-4,7(2,1,3-benzotiadiazolas)] (PCPDTBT), poli[2,6-(4,4-bis(2-etilheksil)ditieno[3,2-b:2,3-d]silol)-alt-4,7-(2,1,3 benzotiadiazolas)] (Si-PCPDTBT) bei poli[[2,3-bis(3-oktiloksifenil)-5,8-kvinoksalinediil]-2,5-



7 pav. a) P3HT, b) PCPDTBT, c) Si-PCPDTBT, d) TQ1, e) PC₆₁BM bei f) PC₇₁BM cheminės struktūros.

tiofenediilas] (TQ1); fulerenų dariniai: PC₆₁BM ir PC₇₁BM.

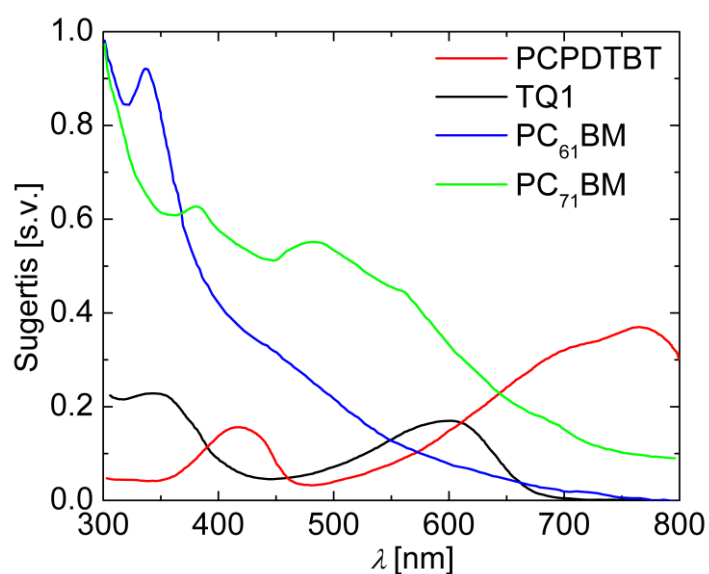
2.2. Bandiniai

Laidininko–izolatoriaus–organinio sluoksnio struktūra buvo naudota i-CELIV matavimams, o rekombinacijos bei efektyviausios kompozicijos įvertinimui buvo naudoti trikomponenčiai tūrinės heterosandūros saulės elementai, kurių donoras arba akceptorius buvo sudarytas iš dviejų medžiagų. Visiems eksperimentams naudotų bandinių padėklai, prieš pradedant gamybą, buvo išvalyti ultragarsinėje vonelėje paeiliui distiliuotame vandenyje, acetone (CH₃COCH₃), izopropanolyje (C₃H₇OH), išdžiovinti bei išvalyti deguonies plazmoje.

I-CELIV matavimams buvo naudotas stipriai legiruoto silicio pagrindas su 270 nm storio SiO₂ sluoksniu. PC₆₁BM (7 pav. e) ir PCPDTBT (7 pav. b) buvo atskirai ištirpinti 1,2-dichlorobenzene (10 mg/ml koncentracija) ir buvo paruošti 1:2, 1:1, 2:1 bei 3:1 tūrio santykio tirpalai. Tirpalas buvo pakaitintas iki 70 °C ir azoto atmosferoje užlašintas ant išvalyto silicio dioksido–silicio pagrindo. Aktyvios srities storis buvo 0,5–3 μm, pakankamai storas, kad būtų užtikrinta sąlyga $C_i > C_s$ (izolatoriaus talpa didesnė nei organinio sluoksnio). Mažesniame nei 10⁻⁶ mbar slėgio vakuume pro kaukę terminio garinimo būdu buvo užgarinti 40 nm storio aliuminio (Al) ir 60 nm aukso (Au) kontaktai. Al kontaktai buvo naudojami elektronų judrio tyrimams, Au – skylių judrio matavimams. Aktyviają sritį sudarančių medžiagų PC₆₁BM bei PCPDTBT sugerties spektrai pavaizduoti 8 pav.

Vienas iš būdų praplėsti aktyviosios srities optinę sugertį yra akceptoriaus, sudaryto iš dviejų medžiagų, naudojimas. Taigi, kitų tirtų bandinių akceptorius buvo sudarytas iš tradiciškai naudojamo fulereno darinio PC₆₁BM bei geresnę optinę sugertį turinčio fulereno darinio PC₇₁BM (8 pav.). Trikomponenčių saulės elementų, kurių aktyvioji sritis sudaryta iš dviejų

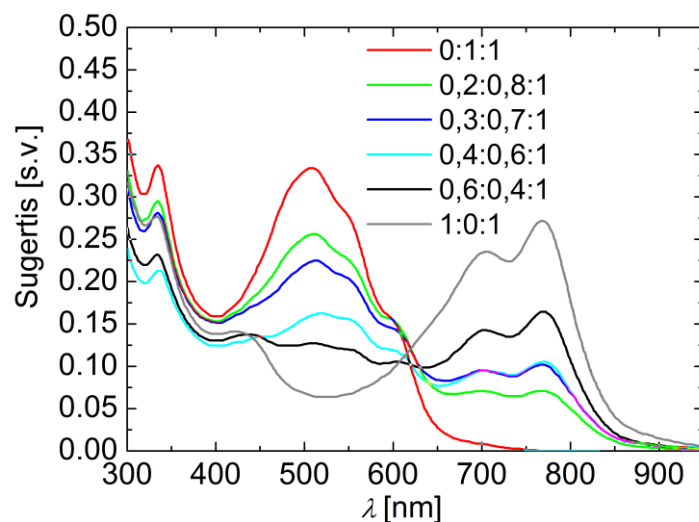
akceptorinių bei vienos donorinės medžiagos, gamyba: siekiant suformuoti elektronus blokuojantį sluoksnį ant stiklo padėklo, padengto indžio alavo oksidu (angl. *Indium Tin Oxide*, ITO), buvo užlašintas PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenedioksitiofenas)-poli(styreno sulfonatas)) tirpalas ir padėklas buvo sukamas 40 s 3000 RPM greičiu, po to pakaitintas 15 min. 120 °C temperatūroje. TQ1 (7 pav. d), PC₆₁BM (7 pav. e) ir PC₇₁BM (7 pav. f) masės santykiu 5:8:2 buvo ištirpinti o-ksilene (20 bei 30 mg/ml koncentracijos). Gautas tirpalas buvo užlašintas ant ITO/PEDOT:PSS struktūros ir bandinys buvo išsuktas. Suformuotų aktyviųjų sričių storiai buvo atitinkamai 80 nm ir 190 nm. Po to dideliame vakuume ($5 \cdot 10^{-4}$ Pa) buvo užgarinti 0,6 nm storio ličio fluorida (LiF) ir 90 nm Al kontaktai. Galiausiai bandiniai užsandarinti azoto atmosferoje. Kontakto plotas buvo 0,048 cm².



8 pav. PCPDTBT (raudona) [71], TQ1 (juoda) [72], PC₆₁BM (mėlyna) bei PC₇₁BM (žalia linija) [73] optinės sugerties spektrai.

Trikomponenčių bandinių, kurių aktyvioji sritis sudaryta iš dviejų donorinių ir vienos akceptorinės medžiagos, gamyba: ant stiklo padėklo, padengto ITO sluoksniu, liejimo iš tirpalo būdu buvo suformuotas plonas 50 nm storio elektronus blokuojantis PEDOT:PSS sluoksnis bei 100 nm storio aktyvioji

sritis. Ant gauto bandinio buvo užgarinti 100 nm storio Al kontaktai. Tyrimams buvo naudojami bandiniai, turintys skirtingos Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM kompozicijos aktyviąją sritį – masės santykiai atitinkamai 0:1:1, 0,2:0,8:1, 0,4:0,6:1 ir 0,8:0,2:1. Kontakto plotas – 0,13 cm². Įvairios kompozicijos trikomponenčių Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM saulės elementų sugertis pavaizduota 9 pav.



9 pav. Skirtingos kompozicijos trikomponenčių Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM sluoksnių optinės sugerties spektrai [43].

ToF, HI-RPV bei foto-CELIV matavimams buvo naudotas 532 nm bangos ilgio lazerio impulsas. TQ1:PC₆₁BM:PC₇₁BM 5:8:2 bandinio sugerties koeficientas ties 532 nm buvo $\alpha = 4,1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ plonesniam (20 mg/ml) ir $\alpha = 1,03 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ storesniam (30 mg/ml) bandiniui. Sugerties koeficiento α bei aktyviosios srities storio d sandauga $ad = 0,33$ plonesniam bei $ad = 0,82$ storesniam bandiniui. Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM sugerties koeficientas ties lazerio spinduliuotės bangos ilgiu buvo nuo $6,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ iki $1,05 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, ad nuo 0,64 iki 1,05. Taigi, visų trikomponenčių saulės elementų sugertis buvo tūrinė. Trikomponenčiai TQ1:PC₆₁BM:PC₇₁BM bandiniai buvo apšviečiami per Al, o Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM – per ITO kontaktą.

2.3. Prietaisai

Visiems matavimams buvo naudotas Tektronix DPO4054B generatorius bei Tektronix AFG3022B oscilografas. Temperatūriniai i-CELIV eksperimentai buvo atliekami naudojant skysto azoto diuarą. Temperatūra buvo kontroliuojama Mastech HY3010E kintamos įtampos generatoriumi keičiant įtampą, prijungtą prie diuaro viduje esančios varžos. Foto-CELIV, ToF bei HI-RPV matavimams buvo naudojamas antros harmonikos 532 nm Nd:YAG lazeris (EKSPLA PL2143), kurio impulso trukmė 30 ps. Foto-CELIV matavimams taip pat buvo naudojamas įtampos raktas bei papildomas Tektronix AFG3022B generatorius. Saulės elementų efektyvumas buvo įvertinamas matuojant voltamperines charakteristikas bandinius apšviečiant Newport 94082A Saulės spektro AM1.5 simulatoriumi duomenis surenkant Keithley 2400 srovės matuokliu. Eksperimentų metodikos bus aptartos detaliau sekančiame skyriuje.

3. Matavimo metodikos

Organiniuose puslaidininkiuose krūvininkų pernaša yra šuolinė bei dispersinė, kurios parametrai priklauso nuo temperatūros, elektrinio lauko stiprio, bandinio morfologijos ir t. t. Dar daugiau, esant identiškoms aplinkos sąlygoms net ir to paties bandinio įvertinti skylių ir elektronų judriai bei rekombinacijos sparta priklauso nuo matavimo metodikos, lazerio spinduliuotės intensyvumo ir t. t. Šiame skyriuje detaliau aptarsime tyrimuose naudotas matavimo metodikas.

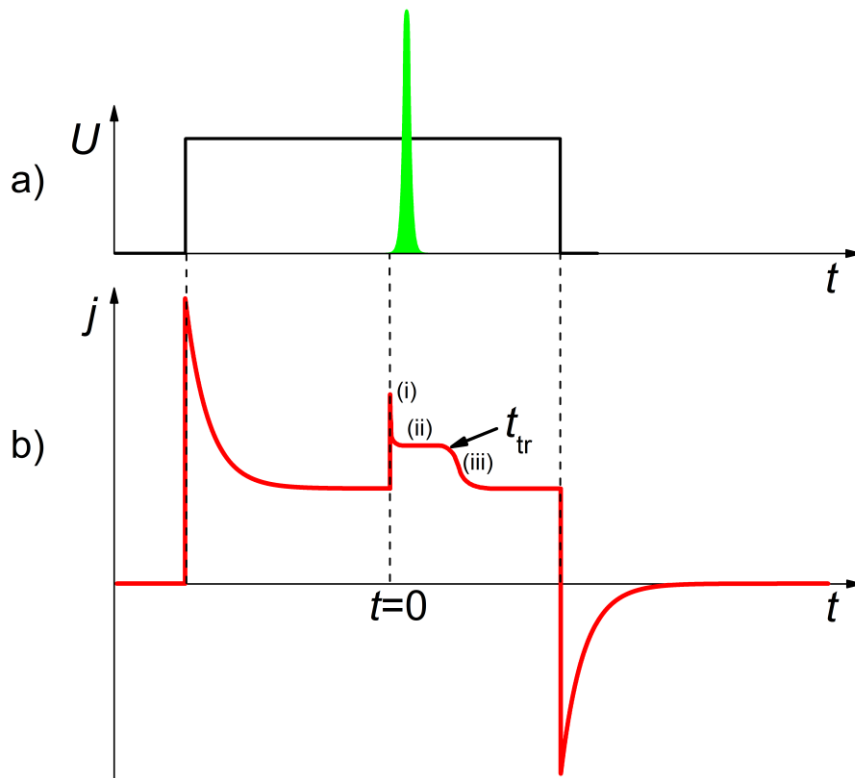
3.1. Lėkio trukmės metodas

Lėkio trukmės (angl. *Time-of-Flight*, ToF) metodas buvo pradėtas naudoti 1957 m. ir yra plačiai taikomas krūvininkų pernašos savybių tyrimams [74]. Pagrindinis šio metodu privalumas yra galimybė įvertinti tiek elektronų, tiek skylių judrį. Prie bandinio kontaktų prijungiamas užtvarinės krypties stačiakampis įtampos impulsas ir bandinys apšviečiamas trumpu stipriai sugeriamu lazerio impulsu (10 pav. a). Jei yra apšviečiamas anodas, fotogeneruoti elektronai pasiekia anodą. Šis elektronų tekėjimas ToF kinetikos stebimas kaip pradinis srovės stiprio kritimas (10 pav. b (i)). Fotogeneruotų skylių paketas keliauja per bandinį iki katodo (ii). Skylių paketui pasiekus elektrodą, srovės tankis pradeda mažėti (iii). Iš šio polinkio vietos galima nustatyti skylių lėkio trukmę t_{tr} . Jei apšviečiamas katodas, skylės pasiekia šį elektrodą, o elektronai keliauja per visą bandinį iki anodo. Srovės kinetikoje stebimas elektronų tranzito laikas t_{tr} . Naudojant skylių ar elektronų tranzito laiką nustatomas atitinkamos rūšies krūvininkų judris:

$$\mu = \frac{d_s^2}{Ut_{tr}}. \quad (3.1)$$

kur d_s yra aktyviosios srities storis, U – įtampa.

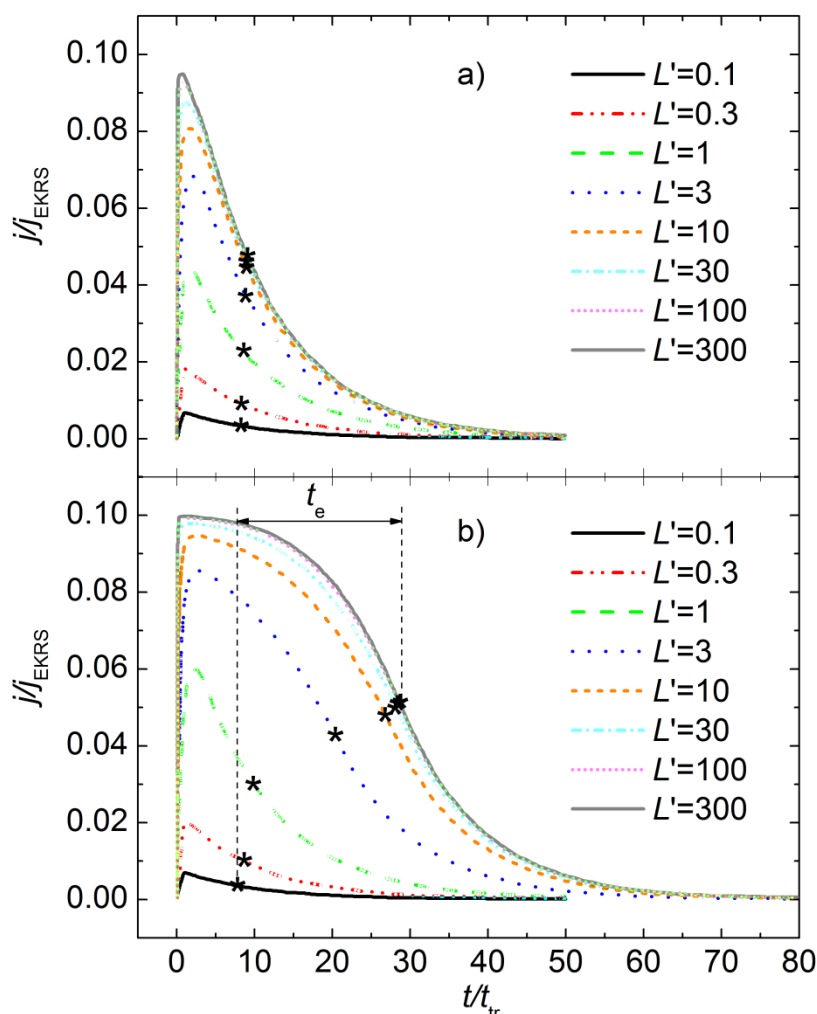
Idealiu atveju tranzito laikas yra aiškiai matomas (10 pav. b). Deja, realiu atveju fotonų sugertis aprašoma (1.6) lygtimi, fotogeneruoti krūvininkai keliauja skirtingą atstumą iki tolimesnio kontakto (skyllių atveju – katodo, elektronų – anodo), o be to ir krūvininkų pernaša organiniuose sluoksniuose yra dispersinė. Taigi, visa tai gali lemti sunkiai pastebimą tranzito laiką. Tokiu atveju tranzito laikas yra nustatomas $\lg j$ ($\lg t$) koordinatėse.



10 pav. a) Lazerio (žalias signalas) bei generatoriaus įtampos impulsai; b) ToF srovės kinetika bandinyje.

Priklausomai nuo apkrovos varžos R , ToF matavimai gali būti atliekami diferenciniame ($\tau_{RC} \ll t_{tr}$, kur τ_{RC} yra el. grandinės laiko konstanta) arba integriniame ($\tau_{RC} \gg t_{tr}$) režime. Taip pat priklausomai nuo bandinio storio ir bandinio aktyviosios srities sugerties koeficiento α , ToF skirstoma į paviršinės ($\alpha d \gg 1$) ir tūrinės sugerties ($\alpha d \ll 1$). Svarbu pabrėžti, kad būtina ToF sąlyga yra $t_{tr} \ll \tau_{\sigma}$, čia τ_{σ} yra Maksvelo relaksacijos trukmė, $\tau_{\sigma} = \epsilon\epsilon_0/\sigma$, σ – bandinio

aktyviosios srities laidumas. Taigi, ToF nėra tinkamas didelio laidumo medžiagų judrio įvertinimui.



11 pav. ToF kinetikos, normuotos į erdvinio krūvio srovės (EKRS) tankį, esant skirtingam lazerio spinduliuotės intensyvumui L' : a) vykstant Lanževano rekombinacijai; b) redukuotos rekombinacijos atveju, kai $\xi = 0,01$. Žvaigždės žymi ekstrakcijos charakteringą laiką $t_{1/2}$, per kurį kinetika sumažėja du kartus. $L' = 1$, kai fotogeneruotas krūvis lygus CU . Adaptuota pagal [64].

Taipogi krūvininkų judrio nustatymui reikalingas diferencinis režimas ir paviršinė sugertis. Tam, kad būtų atliekama paviršinė sugertis, bandinio aktyviosios srities storis turi būti ne mažesnis nei $1 \mu\text{m}$. Taigi, ToF nėra tinkamas ir plonų bandinių judrio matavimams. Tačiau nepriklausomai nuo bandinio storio, t. y. nuo to ar atliekama paviršinė ar tūrinė sugertis, ToF metodika gali

būti taikoma rekombinacijos spartos įvertinimui. Didėjant lazerio spinduliuotės intensyvumui L didėja fotogeneruotų krūvininkų skaičius ir tuo pačiu auga ToF srovės kinetika. Jei bandinyje vyrauja neredukuota Lanževano rekombinacija, net ir esant dideliame L dėl sparčios rekombinacijos nesusidaro krūvininkų rezervuaras ir kontaktus pasiekia krūvis, lygus kontaktuose esančiam krūviui CU , kur C – bandinio talpa, (11 pav. a). Tačiau jei rekombinacija yra redukuota Lanževano, didėjant lazerio spinduliuotės intensyvumui susidarys krūvininkų rezervuaras ir dėl redukuotos rekombinacijos kontaktus pasieks krūvis, didesnis nei CU , o srovės kinetika plėsis (11 pav. b). Taigi, naudojant ToF matavimo metodiką gali būti nustatytas Lanževano rekombinacijos redukcijos koeficientas ζ [64]:

$$\zeta = \frac{k}{k_L} = \frac{CU}{Q_e} \frac{t_{tr}}{t_e}, \quad (3.2)$$

kur Q_e yra ištrauktas krūvis, kuris lygus srovės kinetikos integralui, t_e – ekstrakcijos laikas, $t_e = t_{1/2}(LQ_g \gg CU) - t_{1/2}(LQ_g \ll CU)$ (11 pav. b). $t_{1/2}$ yra laikas, per kurį ToF srovės kinetika sumažėja iki pusės maksimumo, $t_{1/2}(LQ_g \gg CU)$ yra laikas $t_{1/2}$ esant dideliame lazerio spinduliuotės intensyvumui L , kai fotogeneruotas krūvis Q_g yra daug didesnis nei kontaktuose esantis krūvis CU ir $t_{1/2}(LQ_g \ll CU)$ yra laikas $t_{1/2}$ esant mažam L , kai Q_g yra daug mažesnis už CU . Laikas $t_{1/2}(LQ_g \gg CU)$ įvertinamas esant pakankamai dideliame lazerio spinduliuotės intensyvumui L , kai yra užtikrinama ToF srovės kinetikos sotis ir yra sukuriamas fotogeneruotų krūvininkų rezervuaras.

3.1.1. HI-RPV

Žinoma, kad Lanževano rekombinacijos redukcijos koeficiento ζ vertė, išmatuota integrinio ToF metodu, stipriai priklauso nuo elektrinės grandinės varžos. Atsižvelgiant į tai, B. Philippa ir kt. pasiūlė naują metodą, HI-RPV (angl.

High Intensity Resistance dependent Photo Voltage), kuris leidžia tiksliai įvertinti ξ vertę nepriklausomai nuo apkrovos varžos [59]. Šioje metodikoje ξ yra naudojamas kaip kintamas parametras. Ištraukto krūvio Q_e priklausomybė nuo apkrovos varžos aprašoma kaip:

$$\frac{Q_e}{CU} = 1 + p_1 \log \left[1 + p_2 \left(\frac{t_{tr(sum)}}{R_{sum} C} \right)^{p_3} \right], \quad (3.3)$$

kur

$$t_{tr(sum)} = d^2/U (\mu_h + \mu_e), \quad (3.4)$$

μ_h (μ_n) – skylių (elektronų) judris, R_{sum} – el. grandinės varža, kuri yra lygi apkrovos ir saulės elemento nuosekliosios varžų sumai,

$$p_1 = 1,829(\xi + 0,0159\sqrt{\xi})^{-1},$$

$$p_2 = 0,63\xi^{0,407},$$

$$p_3 = 0,55\xi^{0,0203}.$$

HI-RPV metodikoje eant skirtingoms apkrovos varžoms bei esant dideliame lazerio spinduliuotės intensyvumui (užtikrinama srovės kinetikų sotis) yra matuojamos ToF kinetikos bandinyje. Naudojantis (3.3) formule apskaičiuojamos teorinės ištraukto bei kontaktuose esančio krūvio santykio Q_e/CU priklausomybės nuo t_{tr}/RC esant įvairioms Lanževano rekombinacijos redukcijos koeficientams ξ . Tame pačiame grafike atvaizduojamos eksperimentiškai išmatuotos Q_e/CU vertės. Koeficientas ξ yra nustatomas pagal tai, kurios teoriškai apskaičiuotos Q_e/CU (t_{tr}/RC) priklausomybės labiausiai atitinka eksperimentinius rezultatus.

3.2. CELIV

A. Petravičius ir kt. 1975 m. sukūrė Krūvininkų ištraukimo tiesiškai kylančia įtampa (angl. *Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage*, CELIV) metodiką [75]. 2000 m. ši matavimo technika buvo pritaikyta krūvininkų judrio įvertinimui esant tiek mažam, tiek dideliame krūvininkui tankiui [76, 77]. Metodo esmė yra krūvininkų ištraukimas tiesiškai kylančia įtampa. Priklausomai nuo ištraukiamų krūvininkų tipo CELIV metodika skirstoma į CELIV (ištraukiami pusiausvyrieji), foto-CELIV (fotogeneruoti) bei i-CELIV (injektuoti krūvininkai). Skirtingai nei ToF, CELIV metodika yra tinkama tiek plonesnių nei 1 μm, tiek didelio laidumo organinių sluoksnių krūvininkų judrio matavimams. Vienas didžiausių CELIV privalumų yra tai, kad gali būti įvertinta tiek krūvininkų judrio, tiek jų tankio relaksacija [77, 78].

Aktyviosios srities talpa:

$$C = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0 S}{d_s} \quad (3.5)$$

arba

$$C = \frac{Q}{U}, \quad (3.6)$$

kur S yra kontakto plotas, Q – aktyviojoje srityje esančių krūvininkų krūvis.

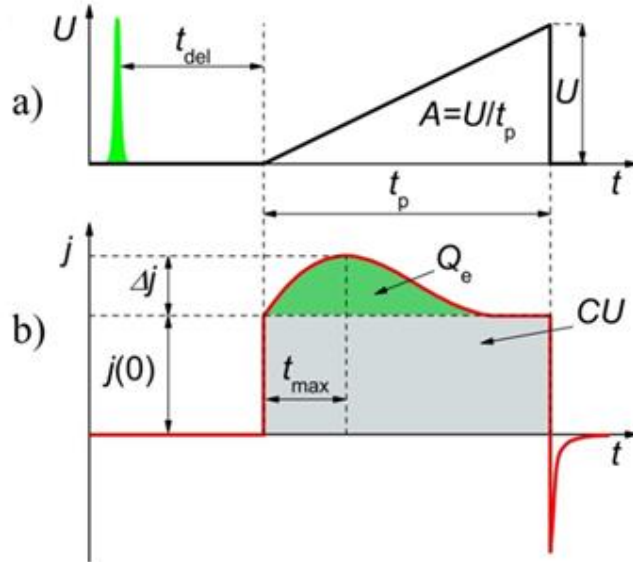
Iš formulių (3.5) ir (3.6) gauname:

$$Q = \frac{U \varepsilon_s \varepsilon_0 S}{d_s}. \quad (3.7)$$

Slinkties srovės tankis bandinyje (12 pav. b):

$$j(0) = \frac{I}{S} = \frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{S} \frac{d(U \varepsilon_s \varepsilon_0 S / d_s)}{dt} = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{d_s} \frac{dU}{dt} = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0 A}{d_s} = \frac{CA}{S}, \quad (3.8)$$

kur A yra CELIV impulso įtampos kitimo greitis, $A = dU/dt$.



12 pav. a) Lazerio bei generatoriaus įtampos impulsai; b) CELIV srovės kinetika bandinyje.

Paviršinio sužadavimo atveju krūvininkai dreifuoja per visą bandinio storį ir dreifo atstumas gali būti išreikštas taip:

$$d_s = \int_0^{t_{tr}} v_{dr} dt = \int_0^{t_{tr}} \frac{\mu U}{d_s} dt = \frac{\mu}{d_s} \int_0^{t_{tr}} U dt = \frac{\mu}{d_s} \int_0^{t_{tr}} A t dt = \frac{\mu A}{d_s} \int_0^{t_{tr}} t dt = \frac{\mu A t_{tr}^2}{2 d_s}, \quad (3.9)$$

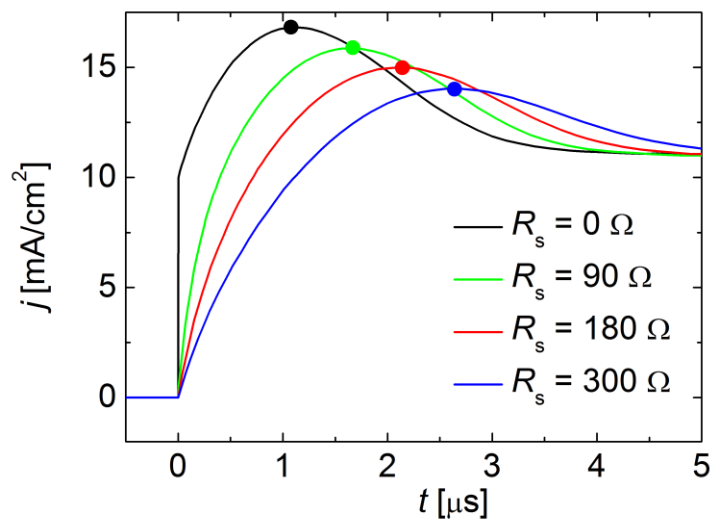
čia v_{dr} yra krūvininkų dreifo greitis, t_{tr} – krūvininkų tranzito laikas, μ - pagrindinių krūvininkų judris.

CELIV srovės kinetikoje stebimas maksimumas ties laiko momentu t_{max} (12 pav. b) atitinka krūvininkų tranzito laiką bandinyje, $t_{max} = t_{tr}$. Įvertinus tai, iš formulės (3.9) galima išreikšti krūvininkų judrį:

$$\mu = \frac{2d_s^2}{At_{\max}^2}. \quad (3.10)$$

CELIV metodikoje krūvininkai yra ištraukiami iš viso tūrio, todėl šiuo atveju judris yra apskaičiuojamas pagal žemiau pateiktą formulę:

$$\mu = \frac{2d_s^2}{3At_{\max}^2}. \quad (3.11)$$



13 pav. Nuosekliosios varžos R_s įtaka CELIV srovės kinetikos formai. Taškais pažymėti kinetikų maksimumai. Adaptuota pagal [79].

Deja, bet CELIV metodika turi ir keletą trūkumų:

1. Pirma, visų elektrinių savybių matavimo metodų, taip pat ir CELIV bei jo modifikacijų (foto-CELIV, i-CELIV), tikslumas yra ribojamas el. grandinės RC laiko. Kuo didesnis el. grandinės RC , tuo išmatuojami didesni judrio skaičiavimams naudojami charakteringi laikai t_{\max} (CELIV ir foto-CELIV metodikos, (3.11) ir (3.12) lygtys, 13 pav. ir t_1 (i-CELIV metodika, (3.28) bei (3.36) lygtys), ir tuo gaunamas mažesnis apskaičiuotas judris. Iš 13 pav. matoma, kad nuosekloji bandinio varža gali padidinti t_{\max} daugiau nei 2 kartus, o apskaičiuotą judrį – daugiau nei 6 kartus.

Siekiant išvengti RC įtakos turėtų būti naudojami kuo mažesnio ploto (dėl mažesnės bandinio talpos) ir mažesnės varžos kontaktai;

2. Bent vienas kontaktas turi būti blokuojantis, kitaip vyksta krūvininkų injekcija į aktyviąją sritį, kuri ne tik pakeičia krūvininkų tankį bei pasiskirstymą, bet ir bandinio talpą, o tuo pačiu ir RC laiką. Ši injekcija gali pakeisti RC laiką iki 10 kartų [80]. Taip pat bus stebima ne tik ekstrakcijos, bet ir laidumo srovė;
3. Elektrinis laukas yra netolygiai pasiskirstęs bandinyje ir krūvininkų ekstrakcijos metu pastoviai kinta. Nustatomas elektrinio lauko stipris tik ties krūvininkų paketu charakteringu laiku t_{\max} (CELIV, foto-CELIV) arba t_1 (i-CELIV);
4. Esant mažam pusiausvyrujų krūvininkų tankiui nestebimas arba stebimas neryškus srovės kinetikos maksimumas. Krūvininkų tankį galima padidinti fotogeneracijos (foto-CELIV) arba injekcijos (i-CELIV) būdu.

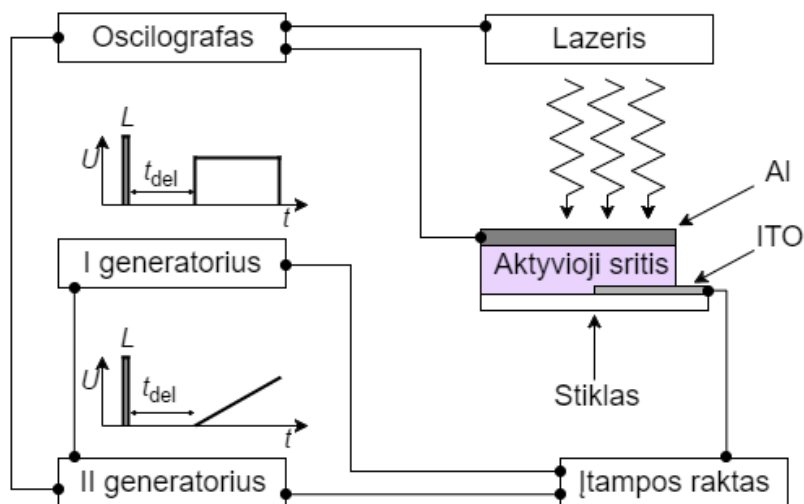
3.2.1. Foto-CELIV

Esant mažam pusiausvyrujų krūvininkų tankiui CELIV srovės kinetikos maksimumas (12 pav. b) bus nežymus. Krūvininkų tankis gali būti padidintas prieš CELIV impulsą bandinį apšvietus trumpu, stipriai sugeriamu lazerio impulsu. Šis metodas vadinamas foto-CELIV. Foto-CELIV matavimai buvo atliekami naudojant tris skirtingas matavimo schemas: įprastą (I), įprastą su priešįtampiu U_{offset} (II) ir naudojant įtampos raktą (III, 14 pav.). Lazeris buvo sinchronizuotas su trikampės (II generatorius) ir stačiakampės (I generatorius, tik III schema) įtampos generatoriais. Siekiant išvengti krūvininkų ekstrakcijos dėl nesukompensuoto vidinio elektrinio lauko, buvo naudojamas priešįtampis (II

schema) arba bandinio kontaktai buvo atjungiami nuo el. grandinės ir po tam tikro užlaikymo laiko t_{del} I generatorius pasiųsdavo signalą į įtampos raktą ir šis sujungdavo bandinio kontaktus su el. grandine (III schema). Fotogeneruoti krūvininkai būdavo ištraukiami po to paties užlaikymo laiko t_{del} atvirkštinės krypties tiesiškai kylančios įtampos impulsu. Didinant užlaikymo laiką t_{del} tarp lazerio ir CELIV impulsų, t_{max} didėja, o greitesniųjų krūvininkų judris mažėja. Tūrinės fotogeneracijos atveju greitesniųjų krūvininkų judris apskaičiuojamas taip [81]:

$$\mu = \frac{2d^2}{3At_{max}^2 [1 + 0.36\Delta j / j(0)]}, \quad (3.12)$$

kur $j(0)$ yra slinkties, Δj – ekstrakcijos srovės tankis (12 pav. b). Nuo (3.11) lygties ši lygtis skiriasi laužtiniuose skliaustuose esančiu daugikliu. Priklausomai nuo fotogeneruotų krūvininkų pasiskirstymo ir lazerio spinduliuotės intensyvumo naudojamos įvairios šio daugiklio reikšmės [10, 82, 84].



14 pav. Foto-CELIV su įtampos raktu matavimo schema.

Laiko intervale $0 \leq t \leq t_p$, kur t_p yra CELIV impulso trukmė, foto-CELIV kinetiką bandinyje sudaro slinkties $j(0)$ ir ekstrakcijos Δj srovių tankiai (12 pav.

b). Kai CELIV impulsas pakankamai ilgas, impulso pabaigoje $\Delta j = 0$. Taigi, iš apšviesto bandinio srovės kinetikos atėmus tamsoje išmatuotą kinetiką ir šį rezultatą suintegravus gali būti įvertingas ištrauktas krūvis Q_e . Didinant užlaikymo laiką t_{del} tarp lazerio CELIV impulsų, t_{max} didėja (krūvininkų judris mažėja, (3.12)) ir dėl rekombinacijos mažėja ištrauktas krūvis Q_e . Taigi, foto-CELIV metodika gali būti išmatuota tiek judrio, tiek krūvio tankio priklausomybė nuo laiko (atitinkamai $\mu(t_{del})$ ir $n(t_{del})$) [83]. Naudojant išmatuotą judrio priklausomybę nuo užlaikymo laiko $\mu(t_{del})$, (1.14), (1.12) lygtis ir antrą rekombinacijos laipsnį ($\lambda = 1$), gali būti apskaičiuota $n(t_{del})$ priklausomybė esant įvairioms Lanževano rekombinacijos redukcijos koeficiento ξ vertėms. Šios teoretiškai apskaičiuotos $n(t_{del})$ priklausomybės palyginamos su išmatuotomis. Lanževano rekombinacijos redukcijos koeficientas ξ gali būti surastas iš teoriškai apskaičiuotų $n(t_{del})$ priklausomybių, kurios geriausiai atitinka eksperimentiškai išmatuotas $n(t_{del})$ dinamikas.

Naudojant foto-CELIV techniką Lanževano rekombinacijos redukcijos koeficientas ξ gali būti surastas ir kitu būdu. Jei vyksta Lanževano rekombinacija dėl sparčios rekombinacijos ekstrakcijos srovės tankis neviršys slinkties srovės tankio $j(0)$ (12 pav. b) net ir esant dideliame lazerio spinduliuotės intensyvumui, ties kuriuo yra pasiekama sotis [84]. Jei rekombinacija yra redukuota (lygtyje (1.14) $\xi < 1$), Δj viršys $j(0)$ ir pasieks sotį didinant L . Naudojant sotį pasiekusį $j(0)/\Delta j$ santykį gali būti surastas Lanževano rekombinacijos redukcijos koeficientas ξ [9]:

$$\xi = \frac{k}{k_L} = \frac{j(0)}{\Delta j} \quad (3.13)$$

Foto-CELIV turi ne tik CELIV metodikos trūkumus, bet dar ir šiuos:

1. Galimos didelės judrio paklaidos dėl fotogeneruotų krūvininkų pradinio pasiskirstymo ir rekombinacijos [9, 10, 11];
2. Esant žyriam krūvininkų prilipimui išmatuoto judrio tikslumas gali būti vienos-dviejų eilių [85];

3. Krūvininkų ekstrakcija per užlaikymo laiką.

3.2.2. I-CELIV

Krūvininkų jaudrį organiniuose saulės elementuose galima matuoti įvairiomis metodikomis, tokiomis kaip ToF, CELIV ir foto-CELIV [86]. Deja, ToF yra tinkamas tik mažo laidumo storiems bandiniams, CELIV gali būti naudojamas tik pagrindinių krūvininkų judrio matavimui, o taikant foto-CELIV matavimo metodiką galimos kelių kartų paklaidos dėl pradinio fotogeneruotų krūvininkų pasiskirstymo bei jų rekombinacijos [9, 10, 11]. Taip pat plonuose sluoksniuose nei viena iš šių metodikų negalima atskirti elektronų bei skylių pernašų. Injekcinis CELIV (angl. *injection-CELIV*, i-CELIV), kurio principas yra krūvininkų injekcija į organinį sluoksnį pritaikius priešįtampį, jų susikaupimas ties organinio sluoksnio/izoliatoriaus sandūra bei krūvininkų ištraukimas tiesiškai kylančia įtampa, neturi minėtų apribojimų. Bet kadangi tai ganėtinai nauja metodika, ji turi ir keletą kitų trūkumų. Pirma, išmatuota tranzito laiko vertė yra įtakojama organinio puslaidininkio ir izoliatoriaus talpų santykio. Jei organinio sluoksnio talpa yra lygi izoliatoriaus talpai, įvertintas judris skirsis du kartus nuo tikrojo. Mažėjant organinio sluoksnio storiui, t. y. augant organinio sluoksnio talpai C_s , smarkiai išauga ši paklaida. Antra, taip pat kaip ir CELIV ar foto-CELIV, naudojant i-CELIV metodiką judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko yra apytikslė. Toliau mes parodysime kaip, nepriklausomai nuo puslaidininkio ir izoliatoriaus talpų santykio, galima tiksliai įvertinti jaudrį bei jo priklausomybę nuo elektrinio lauko stiprio $\mu(F)$.

Kai prie metalo–izoliatoriaus–puslaidininkio (angl. *Metal–Insulator–Semiconductor*, MIS) struktūros apatinio elektrodo (mūsų atveju stipriai legiruoto silicio) prijungiama neigiama (teigiama) įtampa U_{off} , skylės (elektronai) injektuojamos per viršutinį aukso (aliuminio) elektrodą į organinį sluoksnį ir susikaupia netoli puslaidininkio–izoliatoriaus sandūra (15 pav.). Kai

injektuotos skylės (elektronai) susikaupia, jų dreifo bei difuzijos srovių suma tampa lygi nuliui:

$$j = \mu k T \frac{d p(x)}{d x} + e p(x) \mu F(x) = 0, \quad (3.14)$$

kur μ yra injektuotų skylių (elektronų) judris, $p(x)$ – skylių (elektronų) tankis, $F(x)$ – elektrinio lauko stipris.

Iš Gauso dėsnio:

$$\frac{d F(x)}{d x} = \frac{e p(x)}{\varepsilon_s \varepsilon_0} \quad (3.15)$$

išreiškiamas skylių (elektronų) tankis:

$$p(x) = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{e} \frac{d F(x)}{d x}, \quad (3.16)$$

kuris yra įstatomas į (3.14) lygtį:

$$\frac{\mu k T \varepsilon_s \varepsilon_0}{e} \frac{d^2 F(x)}{d x^2} + e \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{e} \frac{d F(x)}{d x} \mu F(x) = 0. \quad (3.17)$$

Pertvarkius (3.17) lygtį gauname:

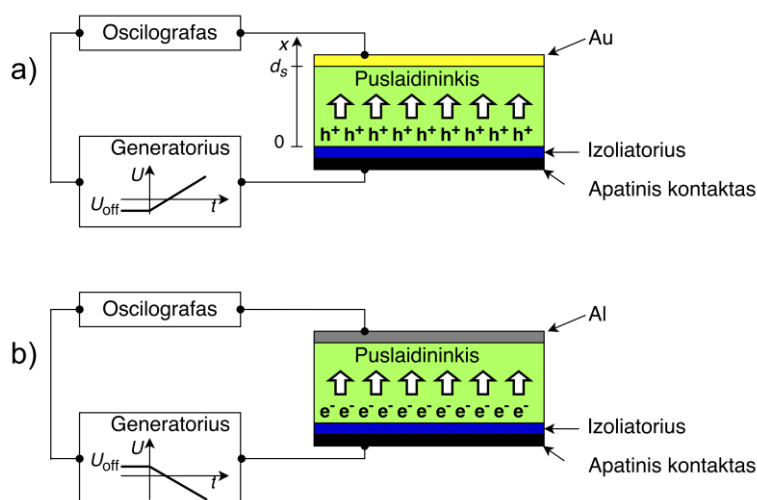
$$\frac{d^2 F(x)}{d x^2} + \frac{e}{k_B T} F(x) \frac{d F(x)}{d x} = 0, \quad (3.18)$$

kurią išsprendus surandamas elektrinio lauko bei skylių (elektronų) pasiskirstymas [87]:

$$F(x) = \left(\frac{d_i}{U_{\text{off}}} + \frac{e}{2k_B T} x \right)^{-1}, \quad (3.19)$$

$$p(x) = p(0) \left(1 + \frac{eU_{\text{off}} x}{2k_B T d_i} \right)^{-2}, \quad (3.20)$$

kur d_i yra izoliatoriaus storis.

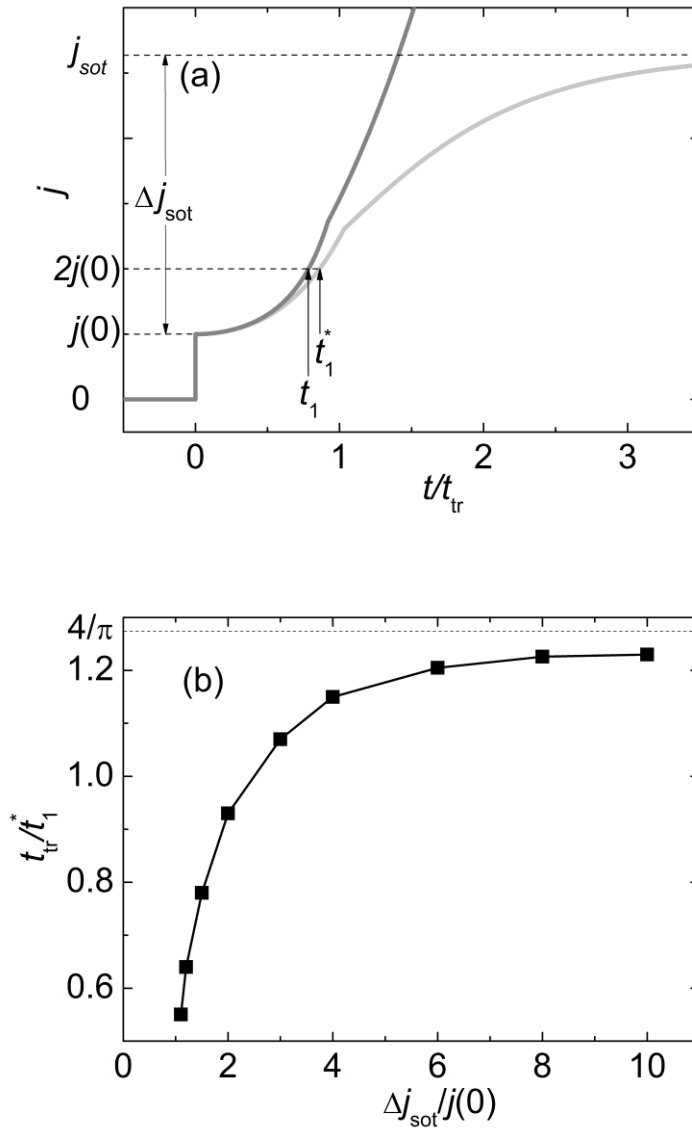


15 pav. i-CELIV matavimo schema, skirta: a) skylių; b) elektronų ekstrakcijai.

Tuo atveju, kai $eU_{\text{off}} \gg k_B T$, injektuoti krūvininkai susikoncentruoja ties izoliatoriaus–puslaidininkio sandūra. Susikaupusio krūvininkų rezervuaro krūvis gali būti nustatytas ištraukiant juos tiesiškai kylančia įtampa $A = dU/dt$. Kadangi ištraukiant skyles (elektronus) difuzijos srovė yra labai maža ir gali būti atmesta, skylių (elektronų) ekstrakcijos srovę sudarys dreifo bei slinkties srovės:

$$j(t) = e\mu p(x,t)F(x,t) + \varepsilon_s \varepsilon_0 dF(x,t)/dt. \quad (3.21)$$

Kai izoliatoriaus talpa C_i yra kur kas didesnė nei puslaidininkio talpa C_s , injektuotas krūvis $Q > CU_{\text{off}}$ (C yra MIS struktūros talpa) ir galioja kraštinė sąlyga $F(0, 0) = 0$. Suvidurkinus ekstrakcijos srovę nuo 0 iki d_s (d_s – organinio puslaidininkio storis, 15 pav. a), kai $t < t_{sc}$ (t_{sc} – laikas, per kurį krūvininkai pasiekia elektrodą) gauname:



16 pav. a) Teoriškai apskaičiuotos i-CELIV kreivės naudojant (3.24) ir (3.31) formules neįvertinant (tamsiai pilka linija) ir įvertinant srovės įsisotinimą (šviesiai pilka linija). b) Tranzito laiko apskaičiavimas įvertinus ekstrakcijos srovės įsisotinimą.

$$j(t) = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0 A}{d_s} + \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0 \mu}{2d_s} F^2(d_s, t) = \varepsilon_s \varepsilon_0 \frac{dF(d_s, t)}{dt}. \quad (3.22)$$

Išsprendus (3.22) lygtį randame elektrinio lauko stiprį ties krūvininkų paketo pradžia, kuris yra toks pat kaip ir ties bandinio pabaiga d_s :

$$F(d_s, t) = \sqrt{\frac{2A}{\mu}} \tan\left(\frac{t}{t_{tr}}\right) = \frac{At_{tr}}{d_s} \tan\left(\frac{t}{t_{tr}}\right), \quad (3.23)$$

ir

$$j(t) = j(0) + \Delta j(t) = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0 A}{d_s} \left(1 + \tan^2\left(\frac{t}{t_{tr}}\right) \right), \quad (3.24)$$

kur $j(0)$ yra slinkties srovės tankis (16 pav. a), Δj – ekstrakcijos srovės tankis, t_{tr} – mažo krūvio tranzito laikas tiesiškai kylančios įtampos atveju,

$t_{tr} = d_s \sqrt{\frac{2}{\mu A}}$. Kadangi $Q > CU_{off}$, srovė yra EKRS ir

$$t_{sc} = 0,92t_{tr}. \quad (3.25)$$

Įprastai organinėse medžiagose turime Pulio–Frenkelio tipo judrio priklausomybę nuo elektrinio lauko stiprio, kurią galima supaprastinti iki $\mu(F) =$

$\mu_0 + cF^\gamma$. Naudojant $\int_0^{t_{tr}} \mu(F)F(t) dt = d_s$, kur $F(t) = At/d_s$, silpno elektrinio lauko

atveju gauname:

$$t_{tr} \sim A^{-\frac{1}{2}},$$

ir

$$\mu = \frac{2d_s^2}{At_{tr}^2}.$$

Stipraus elektrinio lauko atveju:

$$t_{tr} \sim A^{-(\gamma+1)/(\gamma+2)} = A^{-k}, \quad (3.26)$$

ir

$$\mu = \frac{(\gamma + 2)d_s^2}{At_{tr}^2}. \quad (3.27)$$

Daugeliu atveju dėl krūvininkų difuzijos bei stochastinės pernašos srovės kinetikos krypties polinkis ties laiku t_{sc} (16 pav. a) yra beveik arba visiškai nepastebimas ir (3.25) lygtis yra netinkama tranzito laiko t_{tr} įvertinimui. Taigi, tranzito laikas nustatomas naudojant laiką t_1 , kai $\Delta j = j(0)$ (16 pav. a):

$$t_1 = \frac{\pi}{4} t_{tr}. \quad (3.28)$$

Įstačius (3.28) į (3.23) gauname:

$$F(d_s, t_1) = \frac{4}{\pi} \frac{At_1}{d_s}. \quad (3.29)$$

Kai talpos C_i ir C_s yra palyginamos, reikalingos papildomos tranzito laiko korekcijos. Pirmiausia, dalis įtampos teks izoliatoriui ir krūvininkai dreifuos mažesnę atstumą:

$$t_{tr} = d_s \sqrt{\frac{2}{\mu A} \left(1 + \frac{\varepsilon_s d_i}{\varepsilon_i d_s} \right)}, \quad (3.30)$$

kur ε_i yra santykinė izoliatoriaus dielektrinė skvarba.

Antra, elektrinio lauko pasiskirstymo kinetikoms taip pat bus reikalinga papildoma korekcija. Kai $t \gg t_{tr}$, srovės didejimas bus aprašomas kaip:

$$\frac{\Delta j(t)}{j(0)} = \frac{9}{4} \frac{t^2}{t_{tr}^2}. \quad (3.31)$$

Tačiau ekstrakcijos srovė niekada neviršys izoliatoriaus talpos C_i įkrovimo srovės (žr. 16 pav. a) ir srovės tankis įsisotins ties [87]:

$$j_{\text{sot}} = \varepsilon_1 \varepsilon_0 A / d_i. \quad (3.32)$$

Naudojantis (3.32) lygtimi iš i-CELIV srovės kinetikos galima eksperimentiškai nustatyti izoliatoriaus storį:

$$d_i = \varepsilon_1 \varepsilon_0 A / j_{\text{sot}}. \quad (3.33)$$

Dėl ekstrakcijos srovės soties, eksperimentiškai stebima srovė auga lėčiau nei teorinė (16 pav. b). Kuo mažesnis yra soties srovės tankio Δj_{sot} ir pradinio srovės tankio šuoliuko $j(0)$ santykis, tuo didesnė korekcija reikalinga. Taigi, dėl šios priežasties vietoj (3.28) lygties turi būti naudojamas tranzito laikas t_{tr} , randamas iš 16 pav. b pateiktos simuliacijos. Taigi, jei sąlyga

$$\frac{\Delta j_{\text{sot}}}{j(0)} = \frac{C_i}{C_s} = \frac{\varepsilon_i d_s}{\varepsilon_s d_i} > 1 \quad (3.34)$$

yra tenkinama, krūvininkų judris ties elektrinio lauko stipriu

$$F(d_s, t_{\text{tr}}) = \frac{A t_{\text{tr}}}{d_s \left(1 + \frac{j(0)}{\Delta j_{\text{sot}}} \right)} \quad (3.35)$$

gali būti randamas kaip:

$$\mu = \frac{(\gamma + 2) d_s^2}{A t_{\text{tr}}^2} \left(1 + \frac{j(0)}{\Delta j_{\text{sot}}} \right). \quad (3.36)$$

Keičiant tiesiškai kylančio įtampos impulso trukmę, kinta sandauga $A t_{\text{tr}}$, o tuo pačiu kinta ir $F(d_s, t_{\text{tr}})$. Taigi, tokiu būdu i-CELIV metodika galima įvertinti atskirai tiek skylių, tiek elektronų judrio priklausomybę nuo elektrinio lauko.

Kaip ir CELIV atveju, pradinis i-CELIV kinetikos šuoliukas yra slinkties srovė, tiesiogiai priklausanti nuo MIS struktūros talpos C [88]:

$$j(0) = \frac{CA}{S} = \frac{C_i C_s}{C_i + C_s} \frac{A}{S} = A \left(\frac{d_s}{\varepsilon_0 \varepsilon_s} + \frac{d_i}{\varepsilon_0 \varepsilon_i} \right)^{-1}. \quad (3.37)$$

Ištačius (3.33) į (3.37) gaunama formulė, kuria naudojantis galima eksperimentiškai nustatyti organinio sluoksnio storį [88]:

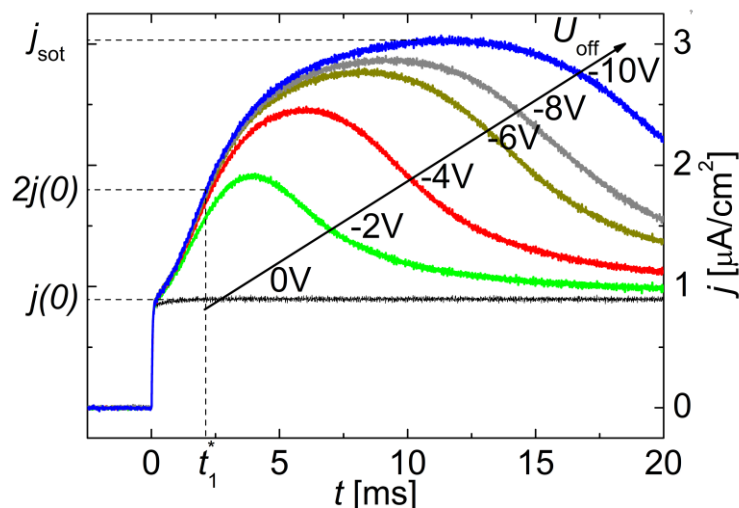
$$d_s = \varepsilon_0 \varepsilon_s A \left(\frac{1}{j(0)} - \frac{1}{j_{\text{tot}}} \right). \quad (3.38)$$

4. Rezultatai

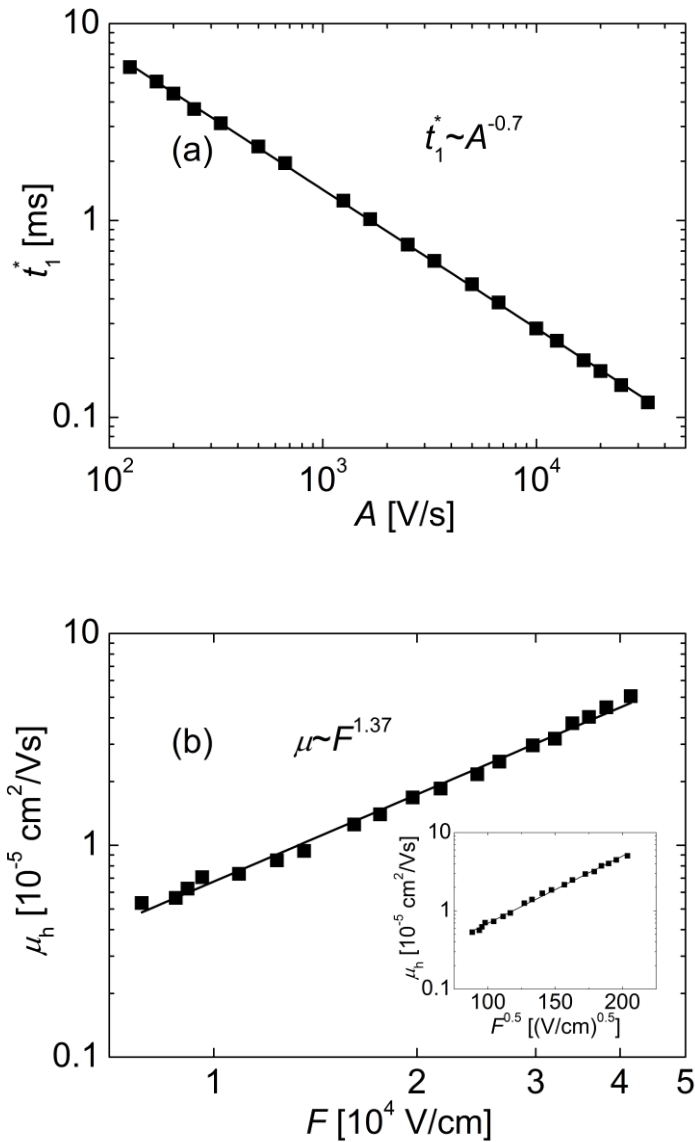
Ši skyrių sudaro trys dalys. Kiekvienoje iš jų yra pateikti straipsniuose publikuoti rezultatai. Pirmajame poskyryje pateikti i-CELIV metodika atlikti tiek skylių, tiek elektronų judrio matavimai nuo elektrinio lauko stiprio esant įvairioms temperatūroms. Antrojoje dalyje įvertinta trikomponenčio Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM kompozicijos įtaka fotoelektrinėms savybėms. Trečiojoje dalyje parodyta, kad esant ties kontaktais koncentruotam elektriniam laukui foto-CELIV metodika išmatuota krūvio tankio dinamika yra netinkama rekombinacijos įvertinimui.

4.1. I-CELIV metodika krūvininkų pernašos savybių tyrimams

I-CELIV metodika taikoma tiek elektronų, tiek skylių judrių įvertinimui [87, 88]. Deja, bet iki šiol nebuvo atlikti judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio matavimai bei nebuvo pritaikytos 3.2.2. poskyryje pasiūlytos korekcijos. Šiame poskyryje bus tai pademonstruota.



17 pav. Si/SiO₂/PCPDTBT/Au struktūros i-CELIV ekstrakcijos srovės kreivės esant skirtingoms priešįtampiu U_{off} vertėms kai $A=2,5 \cdot 10^{-4}$ V/s.



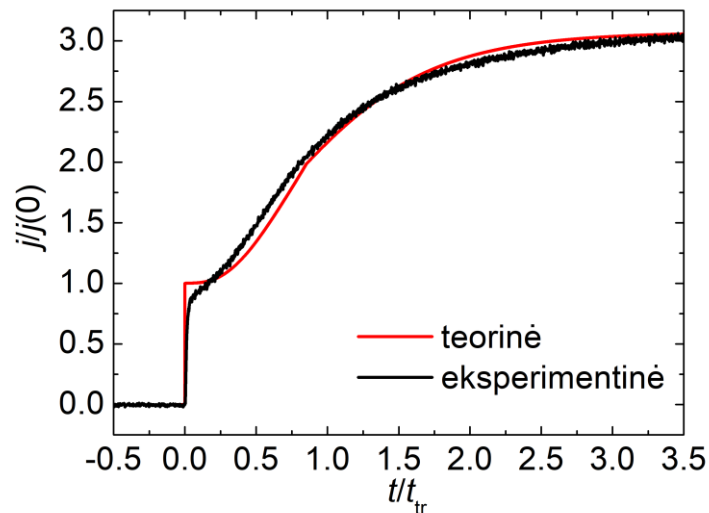
18 pav. Si/SiO₂/PCPDTBT/Au struktūroje a) eksperimentiškai išmatuoto laiko t_1^* priklausomybė nuo įtampos kitimo greičio A ; b) apskaičiuota skylių judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio įvertinant abi korekcijas. Įterptas paveikslėlis nurodo judrio priklausomybę nuo elektrinio lauko Pulio–Frenkelio koordinatėse.

I-CELIV srovės kinetiką sudaro slinkties $j(0)$ ir ekstrakcijos Δj srovės tankiai. Norint pasiekti EKRS režimą ir ekstrakcijos srovės sotį, kurios vertė nurodo izoliatoriaus storį (formulė (3.32)), buvo prijungtas pakankamai didelis priešįtampis U_{off} (-10 V) (17 pav.). Santykis $\Delta j_{\text{sot}} / j(0)$ nepriklauso nuo įtampos

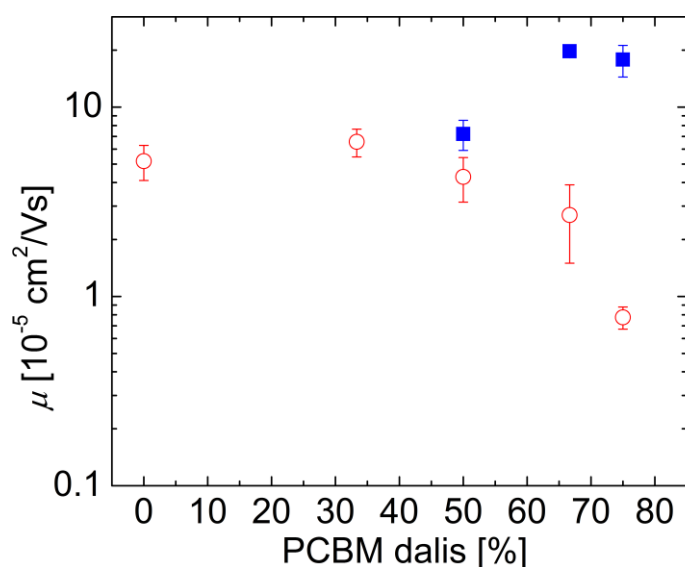
kitimo greičio ir buvo panaudotas koreguoto tranzito laiko nustatymui (16 pav. b).

Gryname PCPDTBT polimero sluoksnyje išmatuota $t_1^*(A)$ priklausomybė nurodo, kad skylių judris priklauso nuo elektrinio lauko stiprio (18 pav. a). Pritaikant (3.26) lygtį buvo nustatyta, kad $\mu \sim F^{1,37}$. Tiksliams elektrinio lauko stiprio bei judrio skaičiavimams buvo naudojamos (3.35) ir (3.36) lygtys (18 pav. b). Taikant korekcijas apskaičiuotos judrio vertės yra 2,3 karto didesnės nei be korekcijų.

Siekiant įvertinti abiejų siūlomų korekcijų įtaką teorinės kreivės formai buvo palygintos teorinė, įskaitanti korekcijas, bei eksperimentinė kreivės (19 pav.). Teoriniuose skaičiavimuose nebuvo atsižvelgta į RC efektą, dispersinę pernašą, prilipimo lygmenų įtaką. Nepaisant to, matome, kad ties laiku, kai srovės kinetika pasiekia $2j(0)$ vertę, teorinė ir eksperimentinė kreivės sutampa.



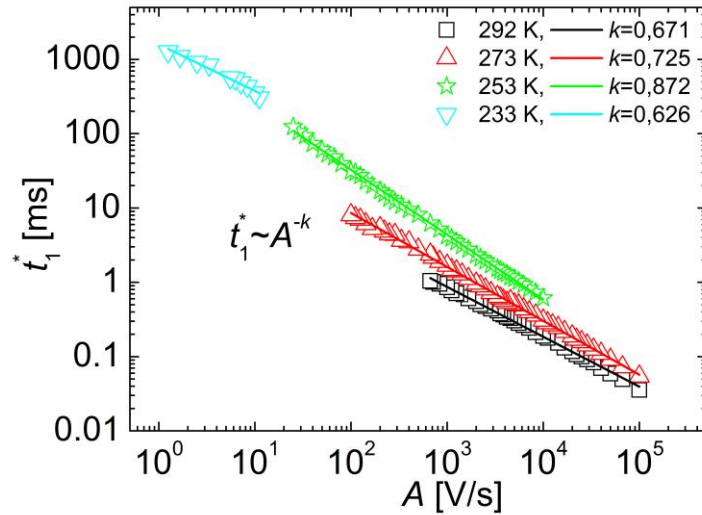
19 pav. Eksperimentiškai išmatuotos (juoda linija) Si/SiO₂/PCPDTBT/Au struktūros i-CELIV ekstrakcijos srovės kreivės palyginimas su teoriškai apskaičiuota kreive (raudona linija).



20 pav. Skirtingos kompozicijos PC₆₁BM:PCPDTBT sluoksnių elektronų (užpildyti mėlyni kvadratai) bei skylių (raudoni apskritimai) judriai ties $4 \cdot 10^4$ V/cm elektrinio lauko stipriu.

Išmatuoti skylių bei elektronų judriai PC₆₁BM:PCPDTBT sluoksnyje ties $4 \cdot 10^4$ V/cm elektrinio lauko stipriu pavaizduoti 20 pav. Visuose bandiniuose buvo stebėta tiek skylių, tiek elektronų judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio. Teoriniai skaičiavimai nurodo, kad didžiausio efektyvumo PC₆₁BM:PCPDTBT saulės elementuose krūvininkų judriai yra subalansuoti [89], kai medžiagų santykis yra nuo 3,3:1 iki 4:1 [90, 91]. Tačiau mūsų eksperimentiniai rezultatai (20 pav.) nurodo, kad efektyviausioje struktūroje, kurioje medžiagų santykis yra 3:1, skylių ir elektronų judriai yra nesubalansuoti. Organiniame sluoksnyje PC₆₁BM:PCPDTBT skylių pernaša nepriklauso nuo PC₆₁BM dalies ir tik kai PC₆₁BM dalis yra didesnė nei 75 % skylių judris sumažėja. Skirtingai nei skylių, elektronų judrį stipriai įtakoja PC₆₁BM:PCPDTBT mišinio santykis. Tai gali būti paaiškinama netolyginiu PC₆₁BM pasiskirstymu bei didelių PC₆₁BM salelių formavimusi aktyviojoje srityje. Įprastai norint suformuoti efektyvius perkoliacijos pernašos takus bei

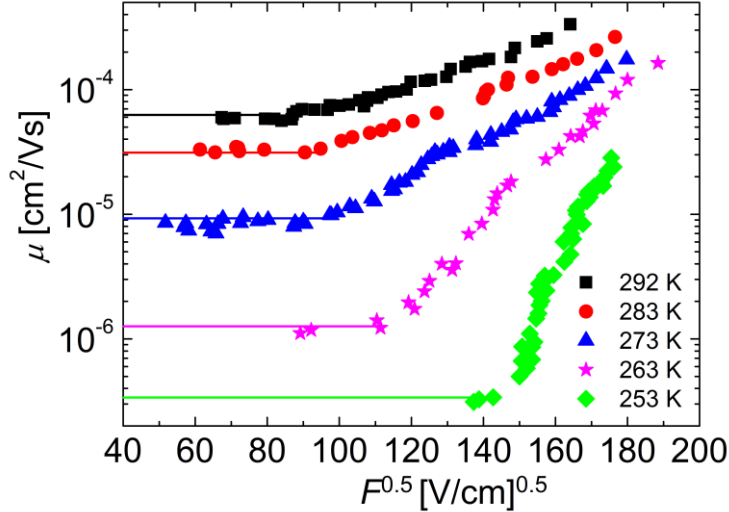
užtikrinti didelį PC₆₁BM:PCPDTBT saulės elementų našumą, reikalinga didelė, apie 80 % PC₆₁BM dalis aktyviojoje srityje [91].



21 pav. PC₆₁BM:PCPDTBT 3:1 sluoksnio elektronų laiko t_1^* priklausomybė nuo įtampos kitimo greičio A esant skirtingoms temperatūroms. k nurodo polinkio koeficientą.

I-CELIV metodas taip pat gali būti taikomas tiek elektronų, tiek skylių Gausinio pasiskirstymo būsenų tankio pločio σ įvertinimui tūrinėje heterosandūroje. Krūvininkų judris priklauso tiek nuo temperatūros T , tiek nuo elektrinio lauko stiprio F ((1.9) lygtis). Norint įvertinti elektronų σ , pirmiausia išmatuojama elektronų i-CELIV kinetika esant skirtingoms CELIV impulso trukmėms (t. y. skirtingas F) bei skirtingų temperatūrų. Iš šių kinetikų yra įvertinamos t_1^* laiko priklausomybės nuo įtampos kitimo greičio A esant skirtingoms temperatūroms (21 pav.). Naudojant (3.26) lygtį nustatomas polinkio koeficientas k bei priklausomybės $\mu(F)$ laipsnio rodiklis γ . Naudojant γ , tranzito laiko korekciją dėl ekstrakcijos srovės įsisotinimo (16 b) ir (3.35) bei (3.36) lygtis įvertinamos priklausomybės $\mu(F)$ esant įvairioms temperatūroms (22 pav.). Esant silpnam elektriniam laukui F_{low} , judris nepriklauso nuo F , t. y. $\mu(F_{min}) = \mu(F = 0)$. Kai $F = 0$ (arba F_{min}), (1.9) lygtis supaprastėja iki:

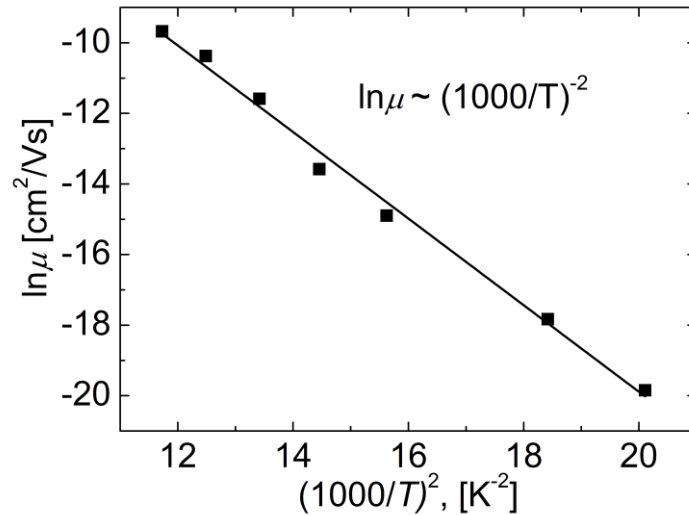
$$\mu(T, F_{\min}) = \mu_0 \exp\left[-\frac{2}{3}\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2\right]. \quad (4.1)$$



22 pav. PC₆₁BM:PCPDTBT 3:1 sluoksnio elektronų judrio μ priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio F esant skirtingoms bandinio temperatūroms T . Linijos nurodo $\mu(F_{\min})$ esant skirtingoms temperatūroms.

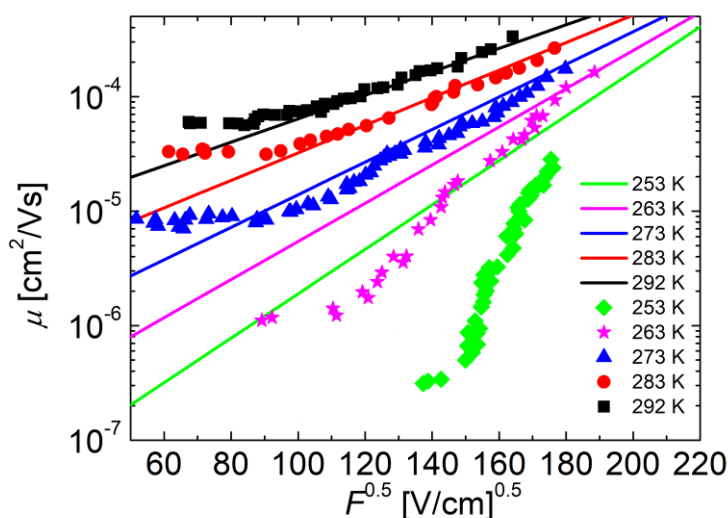
Iš 23 pav. PC₆₁BM:PCPDTBT 3:1 sluoksnio elektronų logaritminė judrio ties nuliniu elektrinio lauko stipriu priklausomybė nuo $(1000/T)^2$ -atvaizduotos logaritminės $\mu(F_{\min})$ priklausomybės nuo $(1000/T)^2$ polinkio kampo bei (4.1) lygties apskaičiuojamas Gausinio pasiskirstymo būsenų tankio plotis $\sigma = 127$ meV. Taip pat buvo surastos to paties sluoksnio (PC₆₁BM:PCPDTBT 3:1) skylių Gausinio pasiskirstymo būsenų plotis, kurio vertė (86 meV) beveik sutapo su 1:1 kompozicijos sluoksnio analogišku skylių pernašą apibūdinančiu parametru (81 meV). Naudojant surastas σ vertes, (1.9) lygtį ir pozicinę netvarką apibūdinančio parametro Σ vertę, kuriai esant teorinės kreivės geriausiai atitinka eksperimentinius taškus, buvo apskaičiuotos teorinės $\mu(F)$ priklausomybės (24 pav.). Nustatyta, kad PC₆₁BM:PCPDTBT 3:1 sluoksnio elektronų pernašos $\Sigma = 4$, skylių pernašos $\Sigma = 1,6$ ir PC₆₁BM:PCPDTBT 1:1 bandinio skylių transporto $\Sigma = 1,5$. Taigi, matome, kad

PC₆₁BM:PCPDTBT 3:1 sluoksnio elektronų tiek pozicinė, tiek energetinė netvarka yra didesnė nei skylių pernašos atitinkami parametrai.



23 pav. PC₆₁BM:PCPDTBT 3:1 sluoksnio elektronų logaritminė judrio ties nuliniu elektrinio lauko stipriu priklausomybė nuo $(1000/T)^2$.

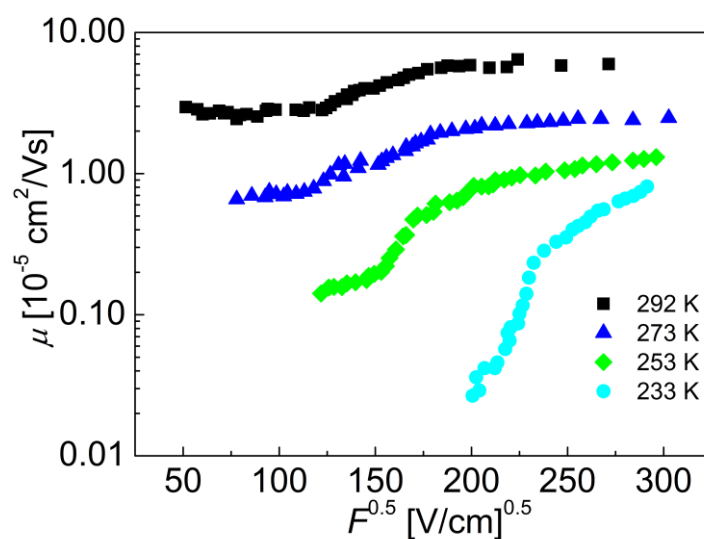
Deja, i-CELIV metodika turi keletą trūkumų. Pirma, minimali elektrinio lauko trukmė pasiekama esant ilgai impulso trukmei, t. y. mažam įtampos kitimo greičiui A . Kadangi i-CELIV kinetikos aukštis atvirkščiai proporcingas A ((3.32) bei (3.37) lygtys), ilgų impulsų i-CELIV kinetikos yra mažos amplitudės, stipriai įtakojamos triukšmų. Be to ilgų impulsų charakteringas laikas t_1^* yra sąlyginai mažas lyginant su impulso trukme. Taigi, dėl šių priežasčių esant ilgoms impulso trukmėms, t. y. esant mažam elektrinio lauko stipriui, sunku tiksliai įvertinti krūvininkų judrį, o tuo pačiu ir $\mu (F_{min})$, reikalingą Gausinio pasiskirstymo būsenų tankio pločio σ nustatymui. Antra, tiksliam judrio įvertinimui itin svarbi maža kontakto varža. Dėl didelės kontakto varžos dažnai eksperimentiškai išmatuotose i-CELIV kinetikose, kai $U_{off} = 0$ V (nėra injekcijos), stebimas ne stačiakampis šuoliukas, bet dėl elektrinės grandinės RC tik po tam tikro laiko pasiekama talpinio šuoliuko $j(0)$ vertė. 17 pav. pavaizduotoje kinetikoje, kai nėra injekcijos, kontakto varža yra sąlyginai maža, nedaranti didelės įtakos matavimo tikslumui; laikas, per kurį



24 pav. Elektronų judrio μ priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio F esant skirtingoms bandinio temperatūroms T . Taškai atitinka eksperimentiškai išmatuotas vertes, linijos – teoriškai apskaičiuotas vertes.

pasiekama $j(0)$ vertė, yra kur kas mažesnis nei charakteringas laikas t_1^* . Esant didelei kontakto varžai nustatyta t_1^* vertė įtakojama tiek krūvininkų ekstrakcijos, tiek minėtų RC efektų. Ši įtaka yra ryškesnė esant trumpesniems impulsams, t. y. stipriam elektrinio lauko stipriui, todėl įvertintas judris yra netikslus, gali būti stebima judrio sotis nuo elektrinio lauko stiprio, įtakojama RC efektų (25 pav.). Trečia, didžiausio elektrinio lauko stiprio vertė yra ribojama minimalios impulso vertės, kai i-CELIV kinetika pasiekia $2j(0)$ vertę. Ketvirta, i-CELIV, kaip ir visų CELIV metodikų, trūkumas yra tai, kad elektrinio lauko stipris priklauso tiek nuo koordinatės, tiek nuo laiko. Įvertinama elektrinio lauko stiprio vertė ties krūvininkų paketo pradžia krūvininkų t_1^* laiko momentu.

Parodyta, kad keičiant i-CELIV metodikos tiesiškai kylančios įtampos impulso trukmę gali būti įvertinta tiek elektronų, tiek skylių judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio. Nustatyta, kad $PC_{61}BM:PCPDTBT$ tūrinėje heterosandūroje elektronų bei skylių judris priklauso nuo elektrinio



25 pav. PC₆₁BM:PCPDTBT 1:1 sluoksnių skylių judrio μ priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio F esant skirtingoms bandinio temperatūroms.

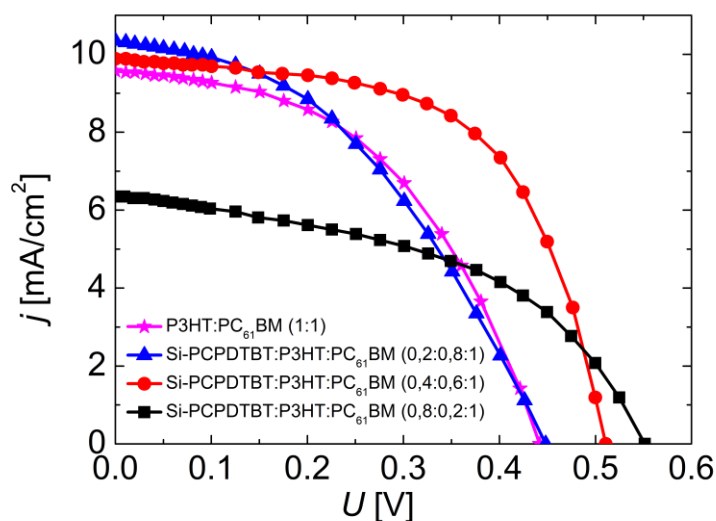
lauko stiprio. Parodyta, kad i-CELIV metodikoje tranzito laiko skaičiavimams naudojant laiką t_1 gali būti gautos netikslios judrio vertės. Šie neatitikimai gali būti eliminuoti naudojant privalomą t_1^* korekciją (16 pav.). Esant mažai kontakto varžai i-CELIV metodika gali būti išmatuotos tiek elektronų, tiek skylių judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio esant skirtingoms temperatūroms bei apskaičiuotas Gausinio pasiskirstymo būsenų plotis ir pozicinės netvarkos parametras.

4.2. Krūvininkų pernašos tyrimas trikomponenčiuose Si-PCPDTBT:PC₆₁BM:P3HT saulės elementuose

Dėl paprastos gamybos iš tirpalo organiniai puslaidininkiai yra potencialios medžiagos saulės energetikoje. Per pastaruosius penkerius metus žymiai padidėjo organinių tūrinės heterosandūros elementų efektyvumas [92, 93]. Šviesos sugertis tūrinėje heterosandūroje, fotogeneruotų krūvininkų atskyrimas, jų rekombinacija ir surinkimas ties elektrodais lemia saulės

elemento efektyvumą. Bimolekulinė rekombinacija mažo judrumo netvarkiose organinėse medžiagose apibūdinama Lanževano teorija, kuri nurodo, kad rekombinacijos sparta yra tiesiogiai proporcinga krūvininkų judriams. Šio tipo rekombinacijos sparta apibūdinama kaip tikimybė elektronui bei skylei susitikti erdvėje ((1.14) lygtis). Daugumoje tūrinės heterosandūros saulės elementų vyksta Lanževano tipo rekombinacija ($\xi \approx 1$). Tačiau keletose organinių sluoksnių, tokiuose kaip gerai ištyrinėtame P3HT:PC₆₁BM, vyksta stipriai redukuota Lanževano rekombinacija ($\xi \ll 1$) [11, 56, 57, 58, 60, 63], kuri yra būtina storiems (>200 nm) didelio efektyvumo organiniams elementams. Dėl bimolekulinės rekombinacijos nuostolių, daugumos didelio efektyvumo organinių saulės elementų aktyviosios srities storis yra 60–110 nm, o tai riboja šviesos sugertį bei trumpojo jungimo srovę [60, 94]. Dar daugiau, storesnė aktyvioji sritis yra pageidautina pramonėje aktualiam R2R spausdinimui. Įprastai atkaitintose P3HT:PC₆₁BM saulės celėse dėl didelės tvarkos ir palankios morfologijos vyksta stipriai redukuota Lanževano rekombinacija [95]. Trikomponenčiai sluoksniai, sudaryti iš dviejų donorinių medžiagų bei vienos akceptorinės, yra perspektyvūs siekiant padidinti aktyvios srities optinę sugertį bei spektrinį jautrumą [44]. Morfologija, o tuo pačiu ir bimolekulinės rekombinacijos nuostoliai, stipriai įtakoja organinių saulės elementų fotoelektrines charakteristikas [64]. Skirtingai nei P3HT:PC₆₁BM, daugumoje sluoksnių, sudarytų iš mažo draustinio energijų tarpo polimero bei PC₆₁BM, vyksta Lanževano rekombinacija [45]. Taigi, mažo draustinio energijų tarpo polimero įterpimas į P3HT:PC₆₁BM gali ne tik pagerinti optinę sugertį, bet ir sutrikdyti palankią, didelės tvarkos morfologiją. Šiame poskyryje nagrinėsime trikomponenčių Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM saulės elementų kompozicijos įtaką jų našumui bei efektyvumą ribojančiai bimolekulinei rekombinacijai.

Našumo įvertinimui buvo išmatuotos skirtingos kompozicijos trikomponenčių Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM voltamperinės charakteristikos, kurios yra pavaizduotos 26 pav. Atviros grandinės įtampa U_{oc} , trumpojo jungimo srovė J_{sc} bei užpildos faktorius FF kartu su naudingumo koeficientu



26 pav. Skirtingos kompozicijos organinių saulės elementų voltamperinės charakteristikos esant AM1.5 apšvietimo spektrui: P3HT:PC₆₁BM (rožinės žvaigždės) bei trikomponenčių Si:PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM, kurių struktūros yra atitinkamai 0,2:0,8:1 (mėlyni trikampiai), 0,4:0,6:1 (raudoni skrituliai) bei 0,8:0,2:1 (juodi kvadratai).

PCE pateikti 1 lentelėje. Didžiausiu efektyvumu pasižymi bandinys, kurio 40 % donorinės medžiagos sudaro Si-PCPDTBT, t. y. jo struktūra yra Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM 0,4:0,6:1. Matome, kad tūrinėje heterosandūroje didėjant Si-PCPDTBT kiekiui išauga U_{oc} . Tai gali būti paaiškinta tuo, kad Si-PCPDTBT HOMO lygmuo yra žemiau nei P3HT analogiškas lygmuo [42]. U_{oc} didėjimas augant polimero Si-PCPDTBT kiekiu buvo pastebėtas analogiškuose trikomponenčiuose elementuose [45]. Taip pat buvo nustatyta, kad J_{sc} padidėja kai 20 % donorinės medžiagos sudaro Si-PCPDTBT (0,2:0,8:1 bandinys). Tolesnis Si-PCPDTBT didėjimas donorinėje medžiagoje lėmė mažėjantį J_{sc} .

Norint nustatyti bandinio kompozicijos įtaką krūvininkų judriui, buvo atlikti foto-CELIV matavimai. P3HT:PC₆₁BM bandinio foto-CELIV kreivėje buvo stebėti du maksimumai, kurie atitinka skirtingo poliarumo krūvininkų tranzito laikus [96, 97] bei greitesniųjų ir lėtesniųjų krūvininkų judrius (atitinkamai μ_{greit} ir $\mu_{lėt}$). Kitų bandinių foto-CELIV kinetikose buvo stebėtas tik

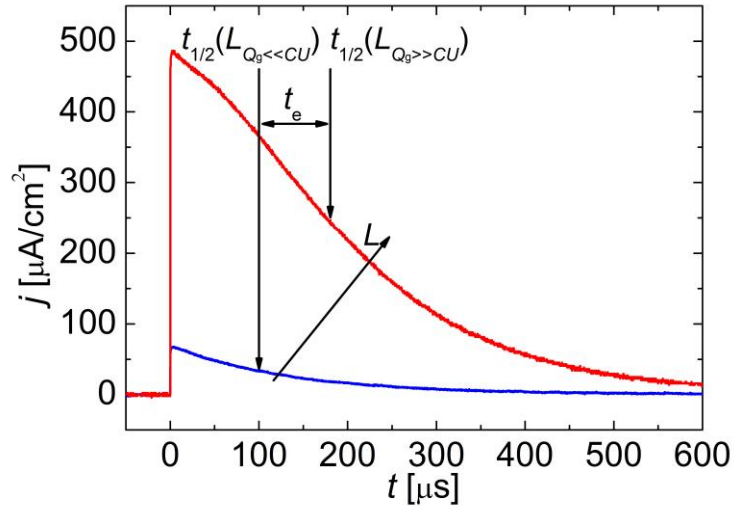
vienas maksimumas. Naudojant (3.12) lygtį buvo apskaičiuoti krūvininkų judriai, kurie pateikti 1 lentelėje. Matome, kad didėjant Si-PCPDTBT kiekiui auga greitesniųjų krūvininkų judris, kuris žymiai padidėja kai 80 % donoro sudaro polimeras Si-PCPDTBT.

1 lentelė. Skirtingos kompozicijos trikomponenčių Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM saulės elementų fotoelektrinės charakteristikos bei foto-CELIV metodu išmatuoti judriai.

Bandinys	U_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	R_s [Ωcm ²]	μ_{greit} [10 ⁻⁵ cm ² /Vs]	μ_{let} [10 ⁻⁶ cm ² /Vs]
0:1:1	440	9,55	48	1,6	14,3	5,3	3,5
0,2:0,8:1	450	10,33	42	1,5	19,7	6,5	
0,4:0,6:1	510	9,85	59	2,3	9,2	6,8	
0,8:0,2:1	550	6,34	47	1,3	22,4	20	

Viena iš trumpojo jungimo srovės J_{sc} mažėjimo priežasčių gali būti didėjantys bimolekulinės rekombinacijos nuostoliai bandiniuose, turinčiuose didesnę Si-PCPDTBT koncentraciją. Siekiant tai nustatyti buvo atlikti integrinio ToF matavimai esant mažam ($L_{Qg} \ll cu$) bei dideliame ($L_{Qg} \gg cu$) lazerio spinduliuotės intensyvumui. Lanžveno rekombinacijos redukcijos koeficientas ξ buvo apskaičiuotas naudojant (3.2) lygtį. 27 pav. pateiktos Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM 0,4:0,6:1 bandinio integrinio ToF kinetikos. Esant dideliame lazerio spinduliuotės intensyvumui L ToF kinetika įsisotina, susidaro krūvininkų rezervuaras, kuriame vidinis bandinio elektrinis laukas yra ekranuojamas, rekombinacija tampa ribojama difuzijos. Jei dominuoja Lanžveno rekombinacija, fotogerenuoti krūvininkai greitai rekombinuoja, kontaktus pasiekia krūvis Q_e , lygus CU ir $t_{1/2}(L_{Qg} \gg cu) \approx t_{1/2}(L_{Qg} \ll cu)$. Jei rekombinacija yra stipriai redukuota, augant lazerio spinduliuotės intensyvumui L didėja tiek laikas $t_{1/2}(L_{Qg} \gg CU)$, tiek ištrauktas krūvis Q_e kol galiausiai abu pasiekia sotį. Tai sąlygoja $t_{1/2}(L_{Qg} \gg cu) > t_{1/2}(L_{Qg} \ll cu)$ ir ištrauktas krūvis Q_e tampa didesnis už CU .

Iš Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM 0,4:0,6:1 bandinio ToF kinetiku, pateiktų 27 pav., matyti, kad $t_{1/2}(L_{Q_g} \gg CU) > t_{1/2}(L_{Q_g} \ll CU)$. Tai nurodo, kad šiame elemente vyraujanti bimolekulinė rekombinacija yra redukuota lyginant su Lanževano rekombinacija ($\zeta < 1$).

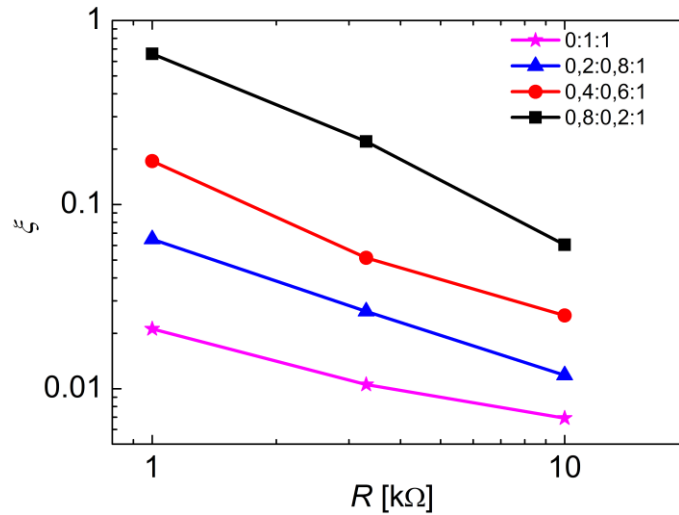


27 pav. ToF srovės kinetikos Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM 0,4:0,6:1 bandinyje kai $U = 1,5 \text{ V}$, $R = 1 \text{ k}\Omega$ esant mažam (mėlyna linija) ir dideliam (raudona linija) lazerio spinduliuotės intensyvumui.

Deja, vykstant tūrinei fotogeneracijai ($ad \approx 1$, mūsų atveju) Lanževano rekombinacijos redukcijos koeficiento ζ vertė, įvertinta šia metodika, priklauso nuo apkrovos varžos ir yra tik apytikslė [8, 59]. Didėjant apkrovos varžai fotogeneruoto krūvio Q_g krūvio ekstrakcija trunka ilgiau, daugiau krūvininkų rekombinuoja ir ištrauktas krūvis Q_e mažėja. Ekstrakcijos laikas t_e jautresnis apkrovos varžai nei Q_e ir dėl to naudojant (3.2) lygtį gaunamos tik apytikslės, nuo varžos priklausomos, ζ vertės [8]. Tai matome iš 28 pav. Svarbu paminėti, kad tranzito laiko skaičiavimams ($t_{tr} = d^2/\mu U$) buvo naudojami foto-CELIV metodu išmatuoti greitesniųjų krūvininkų judriai (1 lentelė).

Atsižvelgiant į integrinio ToF metodu įvertintos ζ vertės netikslumą, B. Philippa ir kt. sukūrė HI-RPV metodą, leidžiantį įvertinti ζ vertes, nepriklausančias nuo apkrovos varžos [59]. Norėdami HI-RPV metodu įvertinti

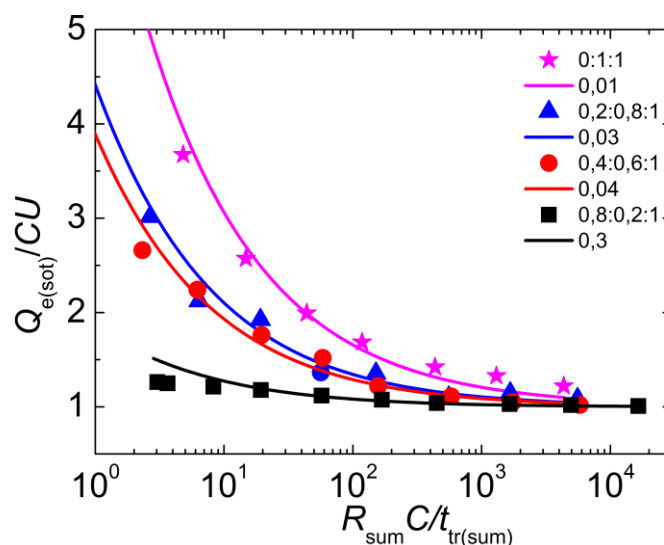
Lanževano rekombinacijos redukcijos koeficientą ζ , išmatavome ToF kinetikas trikomponenčiuose sluoksniuose esant dideliame lazerio spinduliuotės intensyvumui ($L_{Qg} \gg cu$) bei keičiant apkrovos varžą nuo 13Ω iki $1 M\Omega$.



28 pav. Integrinio ToF metodika išmatuotos Lanževano rekombinacijos redukcijos koeficiento ζ vertės priklausomybė nuo apkrovos varžos R skirtinguose Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM sluoksniuose: rožinės žvaigždės 0:1:1, mėlyni trikampiai 0,2:0,8:1, raudoni skrituliai 0,4:0,6:1 ir juodi kvadratai 0,8:0,2:1 struktūroje.

Normuoto ištraukto krūvio Q_e/CU priklausomybė nuo normuotos varžos $R_{sum}C/t_{tr(sum)}$ atvaizduota 29 pav. Kaip minėta anksčiau, R_{sum} yra bandinio nuoseklosios varžos bei apkrovos varžos suma. Skirtingiems bandiniams buvo naudojamos išmatuotos atitinkamos nuoseklosios varžos R_s , pateiktos 1 lentelėje. Tranzito laikų suma $t_{tr(sum)}$ buvo apskaičiuota naudojant 1 lentelėje pateiktas judrių vertes. Tiek subalansuotų judrių atveju ($\mu_{greit} \approx \mu_{lėt}$), tiek esant skirtingiems judriams ($\mu_{greit} \gg \mu_{lėt}$) pagal (3.3) lygtį apskaičiuotos HI-RPV kinetikos sutampa [59]. Atsižvelgiant į tai, P3HT:PC₆₁BM sluoksnio lėtesnių krūvininkų judris ($3,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) buvo naudojamas visų bandinių tranzito lauko nustatymui ((3.3) lygtis). Lanževano rekombinacijos redukcijos koeficiento ζ vertės buvo keičiamos bandant surasti $Q_e/CU(R_{sum}C/t_{tr(sum)})$

kreives, geriausiai atitinkančias eksperimentinius rezultatus. Iš surastų ζ verčių matome, kad didėjant Si-PCPDTBT kiekiui bandinyje išauga ζ , o tuo pačiu ir bimolekulinė rekombinacija. ζ augimą didėjant Si-PCPDTBT kiekiui gali įtakoti sutrikdyta palanki didelės tvarkos P3HT:PC₆₁BM morfologija [98, 99] ir dėl to išauga bimolekulinė rekombinacija bei sumažėja trumpojo jungimo srovė J_{sc} (1 lentelė).



29 pav. Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM bandiniuose HI-RPV metodika išmatuota ištraukto krūvio Q_e priklausomybė nuo apkrovos varžos (rožinės žvaigždės 0:1:1, mėlyni trikampiai 0,2:0,8:1, raudoni skrituliai 0,4:0,6:1 ir juodi kvadratai 0,8:0,2:1 struktūroje) ir teoriškai apskaičiuotos Q_e priklausomybės nuo apkrovos varžos naudojant (3.3) formulę bei skirtingas Lanževeno rekombinacijos redukcijos koeficiento ζ vertes (rožinė linija, kai $\zeta = 0,01$, mėlyna, kai $\zeta = 0,03$, raudona, kai $\zeta = 0,04$ ir juoda, kai $\zeta = 0,3$).

Buvo ištirtos skirtingos kompozicijos trikomponenčių Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM saulės elementų fotoelektrinės charakteristikos. Didėjant polimero Si-PCPDTBT kiekiui tūrinėje heterosandūroje išauga atviros grandinės įtampa bei greitesniųjų krūvininkų judris, bet tuo pačiu padidėja ir bimolekulinės rekombinacijos nuostoliai. Nustatyta, kad skirtingos kompozicijos trikomponenčiai elementai turi krūvininkų judrius bei

rekombinacijas ir tai įtakoja elementų fotoelektrines charakteristikas. Trikomponenčių elementų BHJ yra perspektyvi struktūra, galinti padidinti tradicinių dvikomponenčių tūrinės heterosandūros elementų efektyvumą bei reikalaujanti tolimesnių tyrimų.

4.3. Bimolekulinės rekombinacijos koeficientų nesutapimas naudojant įvairias matavimo metodikas

Įprastai organiniuose saulės elementuose rekombinacijos laipsnis yra tarp 1 ir 2, priklausomai nuo vyraujančio rekombinacijos mechanizmo (atitinkamai SRH ir Lanževano rekombinacija). Bet tiek eksperimentiniuose rezultatuose [23, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106], tiek teorinėse simuliacijose [107, 108, 109] buvo pastebėta rekombinacija, kurios laipsnis yra didesnis nei 2. Vienas iš galimų paaiškinimų yra judrio ir tuo pačiu Lanževano tipo rekombinacijos spartos priklausomybė nuo krūvininkų tankio. Ši priklausomybė susieta su lokalizuotomis prilipimo būsenomis energetiniame būsenų pasiskirstyme [105, 106]:

$$R = k(n)n^2 = k_0 n^{2+\delta}, \quad (4.2)$$

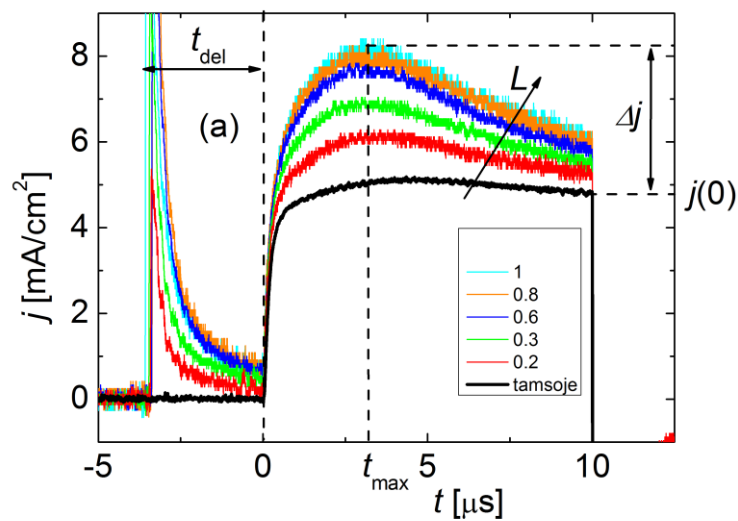
$$\mu(n) = \mu_0 n^\delta, \quad (4.3)$$

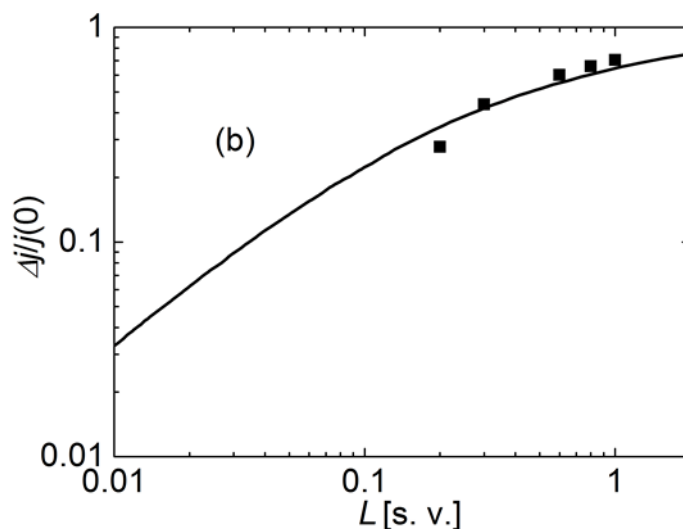
kur μ_0 yra konstanta, δ – konstanta, $\delta > 0$. Netvarkiose medžiagose krūvininkų pernaša yra paaiškinama krūvininkų šuoliavimu tarp lokalizuotų būsenų, kurių energetinis pasiskirstymas yra aprašomas Gausiniu energijų spektru ((1.7) lygtis). Didėjant netvarkai krūvininkų judris tampa labiau priklausomas nuo krūvininkų tankio (didėja konstanta δ). Nustatyta, kad P3HT:PC₆₁BM sluoksniuose rekombinacijos laipsnis lygus 2 tik tuo atveju, kai P3HT yra pilnai kristalinės fazės (vienas kristalas) ir su didėjančia amorfinės

fazės dalimi didėja prilipimo būsenų ir prilipusių krūvininkų tankis, o tuo pačiu ir rekombinacijos laipsnis ((4.2) lygtis) [102].

Kitas tūrinės heterosandūros rekombinacijos laipsnio, didesnio nei 2, paaiškinimas susijęs su D–A fazių atskyrimu [103]. Dėl fazių atskyrimo prilipęs krūvininkas negali rekombinuoti su kito ženklo krūvininku. Rekombinacija galima tik tada, kai prilipęs krūvininkas yra išlaisvinamas, tampa judrus ir susitinka su kito poliarumo judriu krūvininku. Apibendrinant, rekombinacijos laipsnis gali būti didesnis nei 2 dėl krūvininkų prilipimo bei tuo pačiu judrio priklausomybės nuo krūvininkų tankio ir/arba D–A fazių atskyrimo.

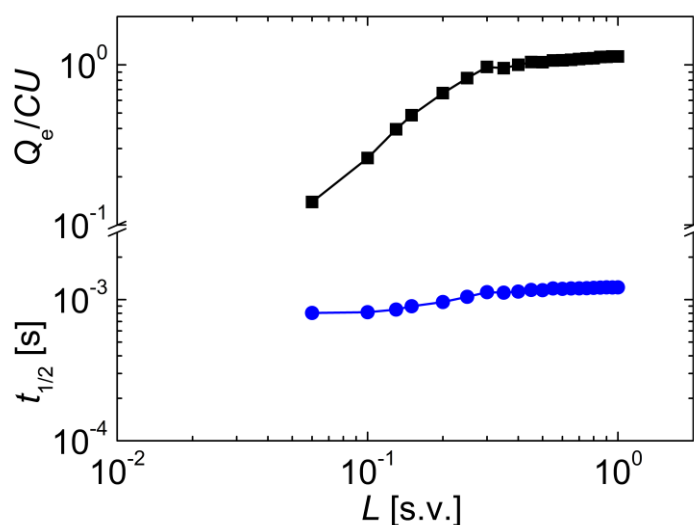
Šiame skyrelyje taikėme foto-CELIV ir integrinio ToF metodikas rekombinacijos procesų tyrimams TQ1:PC₆₁BM:PC₇₁BM saulės celėse. Siekiant įvertinti Lanževano rekombinacijos redukcijos koeficientą ζ , pirmiausia TQ1:PC₆₁BM:PC₇₁BM bandinys buvo tirtas naudojant standartinę foto-CELIV matavimo schemą kai trikampio įtampos signalo amplitudė 2 V, trukmė 10 μ s. 30 pav. atvaizduotos foto-CELIV srovės kinetikos bandinyje esant skirtingam lazerio spindulių intensyvumui L . Didėjant L dėl greitos rekombinacijos ekstrakcijos srovė Δj išsotina ties pradinio srovės kinetikos šuoliuko verte $j(0)$ (30 pav. b). Tai yra aiški neredukuotos Lanževano rekombinacijos savybė (3.13).





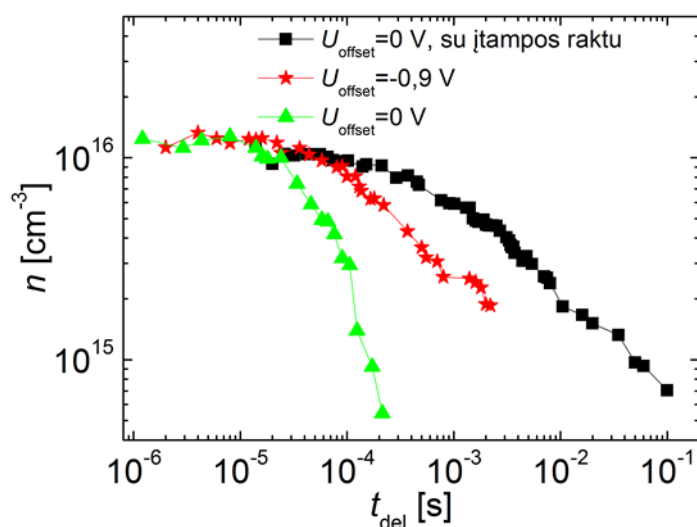
30 pav. a) TQ1:PC₆₁BM:PC₇₁BM 5:8:2 20 mg/ml bandinio įprastos schemos foto-CELIV kinetikos esant skirtingam lazerio spinduliuotės intensyvumui (santykiniais vienetais) kai $R = 50 \Omega$, $A = 2 \cdot 10^5 \text{ V/s}$, $t_{\text{del}} = 3,5 \mu\text{s}$. b) Eksperimentiškai išmatuoto (kvadratai) ir teoriškai apskaičiuoto (linija) [84] $\Delta j/j(0)$ santykio priklausomybė nuo santykinio šviesos intensyvumo.

Norint įsitikinti ar rekombinacija yra Lanževano tipo ar redukuota, buvo atlikti integrinio ToF matavimai esant skirtingam lazerio spinduliuotės intensyvumui L . Iš srovės kinetikos bandinyje buvo įvertintas ekstrakcijos charakteringas laikas $t_{1/2}$, per kurį ToF kinetika sumažėja du kartus, bei ištrauktas krūvis Q_e . Iš 31 pav. matome, kad augant lazerio spinduliuotės intensyvumui L , laikas $t_{1/2}$ padidėja nežymiai, o ištrauktas krūvis Q_e įsisotina ties verte, artima kontaktuose esančiam krūviui CU . Tai rodo, kad dėl greitos neredukuotos Lanževano tipo rekombinacijos nėra sukuriamas krūvininkų rezervuaras [63, 110, 111].



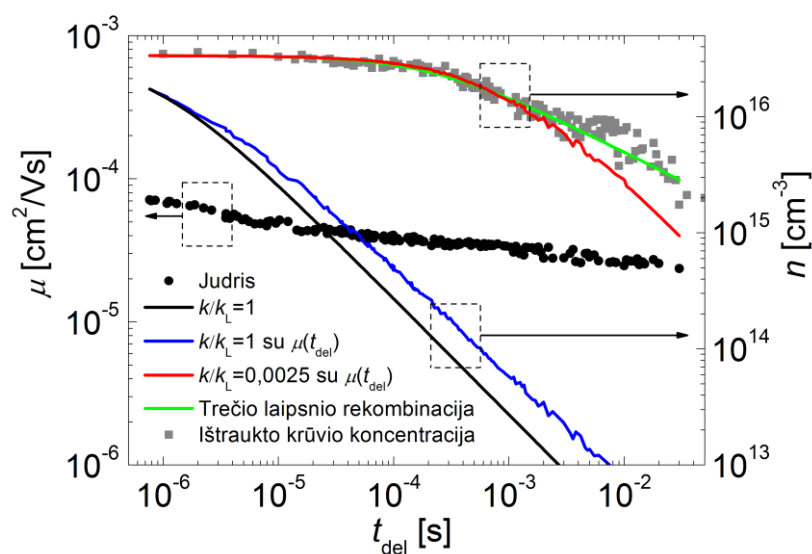
31 pav. TQ1:PC₆₁BM:PC₇₁BM 5:8:2 20 mg/ml bandinyje integrinio ToF metodu išmatuotos ištraukto krūvio Q_e (juodi kvadratai) ir ekstrakcijos charakteringo laiko, per kurį kinetika sumažėja du kartus, $t_{1/2}$ (mėlyni skrituliai) priklausomybės nuo lazerio spinduliuotės intensyvumo L (santykiniais vienetais) kai $F = 2,5 \cdot 10^5$ V/cm ir $R = 1$ M Ω .

Foto-CELIV metodika taip pat buvo išmatuotas ištraukto krūvio tankio dinamika, iš kurios galima nustatyti rekombinacijos spartą bei laipsnį. Rekombinacijos procesų tyrimams įprasta per foto-CELIV užlaikymo laiką t_{del} naudoti priešįtampį U_{offset} . Aiškiai matoma, kad naudojant priešįtampį krūvininkų gyvavimo trukmė pailgėja (32 pav. raudonos žvaigždės). Deja, lazerio impulso atsakas, o tuo pačiu ir vidinis elektrinis laukas, per užlaikymo laiką t_{del} nebuvo visiškai sukompensuoti net ir naudojant didelį priešįtampį (-0,9 V). Didesnį U_{offset} nebuvo įmanoma naudoti dėl prasidėjusios krūvininkų injekcijos. Taigi, kai $U_{offset} = -0,9$ V krūvininkų tankis mažėjo tiek dėl rekombinacijos, tiek dėl ekstrakcijos. Norint išvengti krūvininkų ekstrakcijos buvo naudojamas įtampos raktas (32 pav. juodi kvadratai).



32 pav. TQ1:PC₆₁BM:PC₇₁BM 5:8:2 30 mg/ml bandinio ištraukto krūvio tankio n priklausomybės nuo užlaikymo laiko t_{del} tarp lazerio bei trikampės įtampos impulsų naudojant skirtingas foto-CELIV schemas: standartinę (žali trikampiai), įprastą su priešįtampiu (raudonos žvaigždės) bei naudojant įtampos raktą (juodi kvadratai). CELIV impulsų įtampos kitimo greitis $A = 200$ V/s.

Naudojant įprastą foto-CELIV matavimo schemą bei (3.12) formulę buvo įvertinta judrio priklausomybė nuo užlaikymo laiko $\mu(t_{\text{del}})$ (33 pav. juodi skrituliai), kurios polinkis yra 0,14. Aiškiai matoma, kad krūvininkų judris beveik nepriklauso nuo užlaikymo laiko. Taigi, krūvininkų prilipimas yra nežymus. Naudojant lygtis (1.14) ir (1.12) bei nuo laiko nepriklausomą judrį apskaičiavome krūvininkų tankio dinamiką $n(t_{\text{del}})$ neredukuotos ($\xi = 1$) antro laipsnio Lanževeno rekombinacijos atveju (33 pav. juoda linija). Įvertinus $\mu(t_{\text{del}})$ priklausomybę rekombinacijos laipsnis yra 2,14 (33 pav. mėlyna linija). Taigi, $\mu(t_{\text{del}})$ tik šiek tiek padidina rekombinacijos laipsnį lyginant su nuo laiko (ar krūvio tankio) nepriklausomos rekombinacijos laipsniu. Tačiau naudojant III foto-CELIV schemą ištraukto krūvio tankio dinamika (33 pav. pilki kvadratai) vyksta esant rekombinacijai, gerokai lėtesnei nei Lanževeno. Naudojant (1.12) ir (1.14) lygtis buvo apskaičiuota krūvio tankio dinamika re-



33 pav. Foto-CELIV metodu TQ1:PC₆₁BM:PC₇₁BM 5:8:2 20 mg/ml bandinyje eksperimentiškai išmatuotas judris μ (juodi skrituliai) naudojant foto-CELIV metodiką kai $U_{off} = 0$ V, $A = 2 \cdot 10^5$ V/s. Ištraukto krūvio tankio (pilki tušti kvadratai) priklausomybė nuo užlaikymo laiko naudojant foto-CELIV su įtampos raktu (pilki tušti kvadratai) kai $A = 400$ V/s ir apskaičiuotos krūvio tankio dinamikos naudojant nuo laiko priklausančias judrio vertes (juodi skrituliai) neredukuotos Lanževeno rekombinacijos atveju (mėlyna linija) bei esant redukuotai $k/k_L = 0,0025$ Lanževeno rekombinacijai (raudona linija). Papildomai buvo apskaičiuotos krūvininkų tankio dinamikos naudojant nuo laiko nepriklausantį judrį esant neredukuotai Lanževeno rekombinacijai (juoda linija) ir trečio laipsnio rekombinacijai kai rekombinacijos koeficientas $k = 2 \cdot 10^{30}$ cm⁶/s (žalia linija).

dukuotos ($k/k_L = 0,0025$) antro laipsnio rekombinacijos atveju (33 pav. raudona linija). Stipriai redukuota Lanževeno tipo rekombinacija prieštarauja ankstesniems foto-CELIV ir ToF rezultatams. Redukuota Lanževeno rekombinacija buvo paaiškinta elektronų bei skylių pernaša skirtingo tipo laidumo medžiagomis (i) [112, 113], minimalaus judrio ribojimu (ii) [114], skirtingo ženklų krūvininkų delokalizacija CT būsenoje (iii) [56] ar neatitikimu tarp nuo koordinatės priklausomos bimolekulinės rekombinacijos spartos, kuri

yra proporcinga elektronų bei skylių tankių sandaugai ties atitinkama koordinate ir rekombinacijos spartos, apskaičiuotos pagal vidutines krūvininkų tankius (iv) [11]. (i), (ii) ir (iii) interpretacijos yra susijusios su aktyviosios srities morfologija ir negali paaiškinti foto-CELIV ir ToF rezultatuose stebėtos greitos Lanževano rekombinacijos. Taigi, redukuota Lanževano rekombinacija gali būti paaiškinta tik erdviškai atskirtais elektronais ir skylėmis per foto-CELIV užlaikymo laiką t_{del} . Taigi, dėl šios priežasties krūvininkų tankio dinamika $n(t_{del})$ yra stipriai redukuota.

Nors μ s-ms laiko intervale redukuota Lanževano rekombinacija gali paaiškinti eksperimentiškai stebėtą ištraukto krūvio tankio dinamiką, ji negali paaiškinti ms laiko intervale stebėtą trečio laipsnio rekombinaciją. Sistemose su daliniu donoro bei akceptoriaus fazių atskyrimu prilipę krūvininkai gali būti apsaugoti nuo rekombinacijos. Šis procesas lemia aukštesnio laipsnio rekombinaciją [103]. Kaip buvo minėta anksčiau, stebėta neredukuota Lanževano rekombinacija paneigia morfologinį fazių atskyrimą. Mūsų atveju dėl vidinio elektrinio lauko, elektronų tankis yra didžiausias ties katodu, o skylių – ties anodu. Sirtyje, kurioje elektronų tankis yra žymiai didesnis nei skylių (ties katodu), prilipimo lygmenyse, susidariusiuose fulereno konglomerate, pagauti elektronai yra nutolę nuo D–A sandūros ir yra apsaugoti nuo rekombinacijos. Analogiškai ties anodu prilipusios skylės yra apsaugotos nuo rekombinacijos. Visa tai gali lemti aukštesnio (trečio) laipsnio redukuotą rekombinaciją.

Srovės kinetikos, išmatuotos standartine foto-CELIV matavimo schema, ir ToF rezultatai TQ1:PC₆₁BM:PC₇₁BM bandinyje nurodo neredukuotą antro laipsnio Lanževano rekombinaciją. Rekombinacijos procesai taip pat buvo tirti foto-CELIV metodika matuojant krūvininkų tankio dinamiką. Deja, esant ties kontaktais koncentruotam elektriniam laukui foto-CELIV schemoje net ir naudojant priešįtampį, fotogeneruotų krūvininkų tankis mažėja tiek dėl rekombinacijos, tiek dėl nesukompensuoto vidinio elektrinio lauko įtakojamos krūvininkų ekstrakcijos. Įtampos raktas, kuris per foto-CELIV užlaikymo laiką atjungia bandinio kontaktus nuo išorinės grandinės, gali būti naudojamas

siekiant išvengti minėtos krūvininkų ekstrakcijos. Naudojant foto-CELIV schemą su įtampos raktu buvo išmatuota krūvininkų tankio dinamika, kuri nurodo stipriai redukuotą trečio laipsnio rekombinaciją. Dėl koncentruoto elektrinio lauko elektronai yra pasiskirstę ties katodu, o skylės – ties anodu. Tai lemia nuo koordinatės priklausomą bimolekulinės rekombinacijos spartą, kuri yra proporcinga elektronų bei skylių tankių sandaugai ties atitinkama koordinate ir tai įtakoja stipriai redukuotą Lanževeno rekombinaciją. Taigi, esant stipriai koncentruotam elektriniam laukui foto-CELIV metodika išmatuota krūvininkų tankio dinamika yra netinkama nustatyti rekombinacijos spartą bei laipsnį.

5. Išvados

1. I-CELIV metodika gali būti naudojama tirti tiek skylių, tiek elektronų judrio priklausomybes nuo elektrinio lauko stiprio.
2. Didėjant polimero Si-PCPDTBT kiekiui Si-PCPDTBT:P3HT:PC₆₁BM tūrinėje heterosandūroje išauga atviros grandinės įtampa bei greitesniųjų krūvininkų judris, bet tuo pačiu padidėja ir nuostoliai dėl bimolekulinės rekombinacijos, kurie riboja efektyvumą. Nustatyta, kad efektyviausios struktūros kompozicija yra 0,4:0,6:1.
3. Foto-CELIV metodika nustatyta redukuota krūvininkų tankio relaksacija sąlygota jų persiskirstymo.

Literatūros sąrašas

-
- [1] M. Meinshausen, N. Meinshausen, W. Hare, S. C. B. Raper, K. Frieler, R. Knutti, D. J. Frame, and M. R. Allen, Greenhouse-gas emission targets for limiting global warming to 2 °C, *Nature* **458**, 1158–1162 (2009), <http://dx.doi.org/10.1038/nature08017>.
- [2] M. R. Raupach, S. J. Davis, G. P. Peters, R. M. Andrew, J. G. Canadell, P. Ciais, P. Friedlingstein, F. Jotzo, D. P. van Vuuren, and C. L. Quéré, Sharing a quota on cumulative carbon emissions, *Nature Climate Change* **4**, 873–879 (2014), <http://dx.doi.org/10.1038/nclimate2384>.
- [3] C. McGlade, P. Ekins, The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2 °C, *Nature* **517**, 187–190 (2015), <http://dx.doi.org/10.1038/nature14016>.
- [4] G. Maggio, G. Cacciola, When will oil, natural gas, and coal peak?, *Fuel* **98**, 111–123 (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.021>.
- [5] A. E. Becquerel, *Comptes Rendus de L'Académie des Sciences* **9**, 145–149 (1839).
- [6] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, A New Silicon *p-n* Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, *J. Appl. Phys.* **25**, 676 (1954), <http://dx.doi.org/10.1063/1.1721711>.
- [7] D. Meissner, in book: *Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments*, Edition: *Energy Book Series #1*, Chapter: *Photovoltaics Based on Semiconductor Powders*, Publisher: *Formatex Research Center, Badajoz, Spain*, Editors: *A. Méndez-Vilas*, **126** (14) (2013).
- [8] T. M. Clarke, J. Peet, P. Denk, G. Dennler, C. Lungenschmied, and A. J. Mozer, Non-Langevin bimolecular recombination in a silole-based polymer:PCBM solar cell measured by time-resolved charge extraction and

-
- resistance-dependent time-of-flight techniques, *Energy Environ. Sci.* **5**, 5241 (2012), <http://dx.doi.org/10.1039/c1ee02434e>.
- [9] N. Nekrašas, K. Genevičius, M. Viliūnas, G. Juška, Features of current transients of photogenerated charge carriers, extracted by linearly increased voltage, *Chem. Phys.* **404**, 56–59 (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.01.008>.
- [10] S. Bange, M. Schubert, D. Neher, Charge mobility determination by current extraction under linear increasing voltages: Case of nonequilibrium charges and field-dependent mobilities, *Phys. Rev. B* **81**, 035209 (2010), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.035209>.
- [11] C. Deibel, A. Wagenpfahl, and V. Dyakonov, Origin of reduced polaron recombination in organic semiconductor devices, *Phys. Rev. B* **80**, 07520 (2009), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.075203>.
- [12] K. P. Bhandarib, J. M. Colliera, R. J. Ellingsonb, D. S. Apul, Energy payback time (EPBT) and energy return on energy invested (EROI) of solar photovoltaic systems: A systematic review and meta-analysis, *RENEW SUST ENERG REV* **47**, 133–141 (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.057>.
- [13] V. Baharwani, N. Meena, A. Dubey, U. Brighu and Jyotirmay Mathur, Life Cycle Inventory and Assessment of different Solar Photovoltaic Systems, 2014 POWER AND ENERGY SYSTEMS: TOWARDS SUSTAINABLE ENERGY (2014), <http://dx.doi.org/10.1109/PESTSE.2014.6805302>.
- [14] J. E. Carlé, F. C. Krebs, Technological status of organic photovoltaics (OPV), *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **119**, 309–310 (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2013.08.044>.
- [15] J. Yan and B. R. Saunders, Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer:fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells, *RSC Adv.* **4**, 43286 (2014), <http://dx.doi.org/10.1039/c4ra07064j>.
- [16] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger, Bulk heterojunction solar cells with

internal quantum efficiency approaching 100%, *Nat. Photonics* **3** (5), 297–302 (2009), <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2009.69>.

[17] H. Akamatu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga, Electrical Conductivity of the Perylene–Bromine Complex, *Nature* **173** (4395), 168–169 (1954), <http://dx.doi.org/10.1038/173168a0>.

[18] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, Alan G. MacDiarmid, Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977), <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.39.1098>.

[19] <http://www.aboutthemcat.org/chemistry/orbital-hybridization.php> [žiūr. 2017-05-12].

[20] Vidmantas Gulbinas. Šviesos sukelti molekuliniai vyksmai ir jų lazerinė spektroskopija. Vilnius: TEV, 180 p. (2008), ISBN 978-9955-879-00-8.

[21] K. Mullen and G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH (1998), <http://doi.org/10.1002/9783527603220>.

[22] H. Bässler, Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study, *physica status solidi (b)* **175** (1), 15–56 (1993), <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.22217501>.

[23] C. Deibel, A. Wagenpfahl, and V. Dyakonov, Influence of charge carrier mobility on the performance of organic solar cells, *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, **2** (4), 75–177 (2008), <http://doi.org/10.1002/pssr.200802110>.

[24] A. Pivrikas, Relation between Nanomorphology and Performance of Polymer-based Solar Cells, In *Solar Cells—New Aspects and Solutions*, Kosyachenko, L.A., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 121–148 (2011).

[25] Y. Galagan and R. Andriessen, Organic Photovoltaics: Technologies and Manufacturing, *Third Generation Photovoltaics*, Dr. Vasilis Fthenakis (Ed.), ISBN: 978-953-51-0304-2, InTech (2012), Available from: <http://www.intechopen.com/books/third-generation-photovoltaics/organic-photovoltaics-technologies-andmanufacturing>.

-
- [26] C. W. Tang, 2-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183–185 (1986), <http://dx.doi.org/10.1063/1.96937>.
- [27] J. E. Kroeze, T. J. Savenije, M. J. W. Vermeulen, and J. M. Warman, Contactless Determination of the Photoconductivity Action Spectrum, Exciton Diffusion Length, and Charge Separation Efficiency in Polythiophene-Sensitized TiO₂ Bilayers, *J. Phys. Chem. B* **107** (31), 7696–7705 (2003), <http://dx.doi.org/10.1021/jp0217738>.
- [28] Y. Tamai, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, Exciton Diffusion in Conjugated Polymers: From Fundamental Understanding to Improvement in Photovoltaic Conversion Efficiency, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3417–3428 (2015), <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcelett.5b01147>.
- [29] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, & A. J. Heeger, Polymer photovoltaic cells — enhanced efficiencies via a network of internal donor–acceptor heterojunctions, *Science* **270**, 1789–1791 (1995), <http://dx.doi.org/10.1126/science.270.5243.1789>.
- [30] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, *Nat. Mater.* **4**, 864–868 (2005), <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1500>.
- [31] X. Gong, M. Tong, F. G. Brunetti, J. Seo, Y. Sun, D. Moses, F. Wudl, and A. J. Heeger, Bulk Heterojunction Solar Cells with Large Open-Circuit Voltage: Electron Transfer with Small Donor-Acceptor Energy Offset, *Adv. Mater.* **23** (20), 2272–2277 (2011), <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201003768>.
- [32] R. Sarah, S. R. Cowan, N. Banerji, W. L. Leong, and A. J. Heeger, Charge Formation, Recombination, and Sweep-Out Dynamics in Organic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* **22** (6), 1116–1128 (2012), <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201101632>.
- [33] C. Deibel, V. Dyakonov, Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells, *Rep. Prog. Phys.* **73**, 096401 (2010), <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/73/9/096401>.

-
- [34] G. Lakhwani, A. Rao, and R. H. Friend, Bimolecular Recombination in Organic Photovoltaics, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65**, 557–581 (2014), <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103615>.
- [35] C. L. Braun, Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production, *J. Chem. Phys.* **80**, 4157–4161 (1984), <http://dx.doi.org/10.1063/1.447243>.
- [36] M. C. Scharber, D. Muhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency, *Adv. Mater.* **18**, 789–794 (2006), <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200501717>.
- [37] M.C. Scharber and N.S. Sariciftci, Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells, *Prog Polym Sci.* **38** (12), 1929–1940 (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001>.
- [38] T. Ameri, P. Khoram, J. Min, C. J. Brabec, Organic Ternary Solar Cells: A Review, *Adv. Mater.* **25** (31), 4245–4266 (2013), <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201300623>.
- [39] D. Romero-Borjaa, J.-L. Maldonadoa, O. Barbosa-Garcíaa, M. Rodrígueza, E. Pérez-Gutiérreza, R. Fuentes-Ramírezb, G. de la Rosab, Polymer solar cells based on P3HT:PC71BM doped at different concentrations of isocyanate-treated graphene, *Synth. Met.* **200**, 91–98, (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.12.029>.
- [40] H. Wang, X. Wang, P. Fan, X. Yang, and J. Yu, Enhanced Power Conversion Efficiency of P3HT : PC71BM Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells by Doping a High-Mobility Small Organic Molecule, *Int. J. Photoenergy* (Online) **2015**, 982064, 8 pages (2015), <http://dx.doi.org/10.1155/2015/982064>.
- [41] C. B. Nielsen, S. Holliday, H.-Y. Chen, S. J. Cryer, and I. McCulloch, Non-Fullerene Electron Acceptors for Use in Organic Solar Cells, *Chem. Res.* **48** (11), 2803–2812 (2015), <http://dx.doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00199>.
- [42] M. C. Scharber, M. Koppe, J. Gao, F. Cordella, M. A. Loi, P. Denk, M. Morana, H. J. Egelhaaf, K. Forberich, G. Dennler, R. Gaudiana, D. Waller, Z.

Zhu, X. Shi, and C. J. Brabec, Influence of the Bridging Atom on the Performance of a Low-Bandgap Bulk Heterojunction Solar Cell, *Adv. Mater.* **22**, 367–370 (2010), <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200900529>.

[43] T. Ameri, P. Khoram, T. Heumüller, D. Baran, F. Machui, A. Troeger, V. Sgobba, D. M. Guldi, M. Halik, S. Rathgeber, U. Scherf, and C. J. Brabec, Morphology analysis of near IR sensitized polymer/fullerene organic solar cells by implementing low bandgap heteroanalogue C-/Si-PCPDTBT, *J. Mater. Chem. A*, **2** (45), 19461–19472 (2014), <http://dx.doi.org/10.1039/c4ta04070h>.

[44] M. Koppe, H.-J. Egelhaaf, G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, P. Schilinsky, and C. N. Hoth, Near IR Sensitization of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells: Towards Optimization of the Spectral Response of Organic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* **20**, 338–346 (2010), <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200901473>.

[45] M. Koppe, H.-J. Egelhaaf, E. Clodic, M. Morana, L. Lüer, A. Troeger, V. Sgobba, D. M. Guldi, T. Ameri, and C. J. Brabec, Charge Carrier Dynamics in a Ternary Bulk Heterojunction System Consisting of P3HT, Fullerene, and a Low Bandgap Polymer, *Adv. Energy Mater.* **3**, 949–958 (2013), <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201201076>.

[46] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C. C. Chen, J. Gao, G. Li, Y. Yang, A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency, *Nat. Commun.* **4**, 1446 (2013), <http://doi.org/10.1038/ncomms2411>.

[47] J. Yuan, J. Gu, G. Shi, J. Sun, H.-Q. Wang, and W. Ma, High efficiency all-polymer tandem solar cells, *Sci. Rep.* **6**, 26459 (2016), <http://doi.org/10.1038/srep26459>.

[48] J. C. Blakesley, D. Neher, Relationship between energetic disorder and open-circuit voltage in bulk heterojunction organic solar cells, *Phys. Rev. B* **84**, 075210 (2011), <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.075210>.

[49] A. Miller and E. Abrahams, Impurity Conduction at Low Concentrations, *Phys. Rev.* **120** (3), 745–755 (1960), <http://doi.org/10.1103/physrev.120.745>.

-
- [50] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil, Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture, *Chem. Rev.* **104** (11), 4971–5004 (2004), <http://doi.org/10.1021/cr040084k>.
- [51] S. D. Baranovskii, Theoretical description of charge transport in disordered organic semiconductors, *Phys. Status Solidi B* **251** (3), 487–525 (2014), <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201350339>.
- [52] W. D. Gill, Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-n-vinylcarbazole, *J. Appl. Phys.* **43** (12), 5033 (1972), <http://doi.org/10.1063/1.1661065>.
- [53] O. Rubel, S. D. Baranovskii, P. Thomas, and S. Yamasaki, Concentration dependence of the hopping mobility in disordered organic solids, *Phys. Rev. B* **69** (1), 014206 (2004), <http://doi.org/10.1103/physrevb.69.014206>.
- [54] A. Melianas, F. Etzold, T. J. Savenije, F. Laquai, O. Inganäs, and M. Kemerink, Photo-generated carriers lose energy during extraction from polymer-fullerene solar cells, *Nat. Commun.* **6**, 8778 (2015), <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms9778>.
- [55] P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.* **28** 433 (1903).
- [56] D. H. K. Murthy, A. Melianas, Z. Tang, G. Juška, K. Arlauskas, F. Zhang, L. D. A. Siebbeles, O. Inganäs, T. J. Savenije, Origin of Reduced Bimolecular Recombination in Blends of Conjugated Polymers and Fullerenes, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 4262–4268 (2013), <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201203852>.
- [57] C. Deibel, A. Baumann, and V. Dyakonov, Polaron recombination in pristine and annealed bulk heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 163303 (2008), <http://dx.doi.org/10.1063/1.3005593>.
- [58] J.-M. Nunzi, G. Juška, F. Jean and K. Arlauskas, Slowup of Bimolecular Recombination in Organic Polymer Solar Cells. *Acta Phys. Pol.* **107** (2), 377–380 (2005), <http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.107.377>.
- [59] B. Philippa, M. Stolterfoht, R. D. White, M. Velusamy, P. L. Burn, P. Meredith, A. Pivrikas, Molecular weight dependent bimolecular recombination

in organic solar cells, *J. Chem. Phys.* **141**, 054903 (2014),
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4891369>.

[60] G. Juška, K. Arlauskas, G. Šliaužys, A. Pivrikas, A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, M. Scharber, R. Österbacka, Double injection as a technique to study charge carrier transport and recombination in bulkheterojunction solar-cells, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 222110 (2005), <http://dx.doi.org/10.1063/1.2137454>.

[61] S. Roland, M. Schubert, B. A. Collins, J. Kurpiers, Z. Chen, A. Facchetti, H. Ade, and Dieter Neher, Fullerene-Free Polymer Solar Cells with Highly Reduced Bimolecular Recombination and Field-Independent Charge Carrier Generation, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2815–2822 (2014),
<http://doi.org/10.1021/jz501506z>.

[62] P. Zalar, M. Kuik, N. A. Ran, J. A. Love, and T.-Q. Nguyen, Effects of Processing Conditions on the Recombination Reduction in Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1400438 (2014),
<http://doi.org/10.1002/aenm.201400438>.

[63] N. Nekrašas, G. Šliaužys, G. Juška, K. Arlauskas, J. Stuchlik, J. Kočka, Ultrafast Bimolecular Recombination in Nanocrystalline Hydrogenated Silicon, *Acta Phys. Pol. A* **107**, 373–376 (2005),
<http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.107.373>.

[64] A. Pivrikas, G. Juška, A. J. Mozer, M. Scharber, K. Arlauskas, N. S. Sariciftci, H. Stubb, and R. Österbacka, Bimolecular Recombination Coefficient as a Sensitive Testing Parameter for Low-Mobility Solar-Cell Materials, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 176806 (2005),
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.176806>.

[65] G.-J. A. H. Wetzelaer, N. J. Van der Kaap, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom, Quantifying Bimolecular Recombination in Organic Solar Cells in Steady State, *Adv. Energy Mater.* **3**, 1130–1134 (2013),
<http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201300251>.

-
- [66] S. A. Hawks, G. Li, Y. Yang, and R. A. Street, Band tail recombination in polymer:fullerene organic solar cells, *J. Appl. Phys.* **116**, 074503 (2014), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4892869>.
- [67] O. J. Sandberg, M. Nyman, and R. Österbacka, Effect of Contacts in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells, *Phys. Rev. Applied* **1**, 024003 (2014), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevApplied.1.024003>.
- [68] D. Rauh, A. Wagenpfahl, C. Deibel, and V. Dyakonov, Relation of open circuit voltage to charge carrier density in organic bulk heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 133301 (2011), <http://dx.doi.org/10.1063/1.3566979>.
- [69] W. Tress, K. Leo, and M. Riede, Dominating recombination mechanisms in organic solar cells based on ZnPc and C₆₀, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 163901 (2013); <http://dx.doi.org/10.1063/1.4802276>.
- [70] O. J. Sandberg, A. Sundqvist, M. Nyman, and R. Österbacka, Relating Charge Transport, Contact Properties, and Recombination to Open-Circuit Voltage in Sandwich-Type Thin-Film Solar Cells, *Phys. Rev. Applied* **5**, 044005 (2016), <http://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.5.044005>.
- [71] X. Gong, M.-H. Tong, S. H. Park, M. Liu, A. Jen, and A. J. Heeger, Semiconducting Polymer Photodetectors with Electron and Hole Blocking Layers: High Detectivity in the Near-Infrared, *Sensors* **10** (7), 6488–6496 (2010), <http://dx.doi.org/10.3390/s100706488>.
- [72] R. Singh, G. Pagona, V. G. Gregoriou, N. Tagmatarchis, D. Toliopoulos, Y. Han, Z. Fei, A. Katsouras, A. Avgeropoulos, T. D. Anthopoulos, M. Heeney, P. E. Keivanidis, and C. L. Chochos, The impact of thienothiophene isomeric structures on the optoelectronic properties and photovoltaic performance in quinoxaline based donor–acceptor copolymers, *Polym. Chem.* **6** (16), 3098–3109 (2015), <http://dx.doi.org/10.1039/C5PY00075K>.
- [73] C. T. Howells, K. Marbou, H. Kim, K. J. Lee, B. Heinrich, S. J. Kim, A. Nakao, T. Aoyama, S. Furukawa, J.-H. Kim, E. Kim, F. Mathevet, S. Mery, I. D. W. Samuel, A. Al Ghaferi, M. S. Dahlem, M. Uchiyama, S. Y. Kim, J. W. Wu, J.-C. Ribierre, C. Adachi, D.-W. Kim, and P. André, Enhanced organic solar

cells efficiency through electronic and electro-optic effects resulting from charge transfers in polymer hole transport blends, *J. Mater. Chem. A* **4** (11), 4252–4263 (2016), <http://dx.doi.org/10.1039/C6TA00677A>.

[74] W. E. Spear, Transit time measurement of charge carriers in amorphous selenium films, *Proceedings of the Physical Society* **70**, 669, London (1957).

[75] A. Petravičius, G. Juška, and R. Baubinas, *Sov. Phys. Semicond.* **9**, 1530 (1975).

[76] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, and J. Kočka, Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon, *Phys. Rev. Lett.* **84** (21), 4946–4949 (2000), <http://doi.org/10.1103/physrevlett.84.4946>.

[77] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, K. Genevičius, R. Österbacka, and H. Stubb, Charge transport in π -conjugated polymers from extraction current transient, *Phys. Rev. B* **62** (24), R16235–R16238 (2000), <http://doi.org/10.1103/physrevb.62.r16235>.

[78] K. Genevičius, R. Österbacka, G. Juška, K. Arlauskas, and H. Stubb, Charge transport in π -conjugated polymers from extraction current transients, *Thin Solid Films* **403–404**, 415–418 (2002), [http://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01583-8](http://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01583-8).

[79] M. T. Neukom, N. A. Reinke, and B. Ruhstaller, Charge extraction with linearly increasing voltage: A numerical model for parameter extraction, *Solar Energy* **85** (6), 1250–1256 (2011), <http://doi.org/10.1016/j.solener.2011.02.028>.

[80] A. Baumann, Charge Transport and Recombination Dynamics in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells, PhD Thesis, Julius Maximilian University of Würzburg (2011).

[81] A. J. Mozer, G. Dennler, N. S. Sariciftci, M. Westerling, A. Pivrikas, R. Österbacka, G. Juška, Time-dependent mobility and recombination of the photoinduced charge carriers in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, *Phys. Rev. B* **72**, 035217 (2005), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.035217>.

-
- [82] J. Lorrmann, B. H. Badada, O. Inganäs, V. Dyakonov, and C. Deibel, Charge carrier extraction by linearly increasing voltage: Analytic framework and ambipolar transients, *J. Appl. Phys.* **108**, 113705 (2010), <http://dx.doi.org/10.1063/1.3516392>.
- [83] R. Österbacka, A. Pivrikas, G. Juška, K. Genevičius, K. Arlauskas, and H. Stubb, Measuring the time relaxation of photogenerated charge carriers in organic materials, *Current Appl. Phys.* **415** (2004) 534–538, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2004.01.013>.
- [84] G. Juška, N. Nekrašas, V. Valentinavičius, P. Meredith, and A. Pivrikas, Extraction of photogenerated charge carriers by linearly increasing voltage in the case of Langevin recombination, *Phys. Rev. B* **84**, 155202 (2011), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.155202>.
- [85] R. Hanfland, M. A. Fischer, W. Brütting, U. Würfel, and R. C. I. MacKenzie, The physical meaning of charge extraction by linearly increasing voltage transients from organic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 063904 (2013), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4818267>.
- [86] A. Pivrikas, N.S. Sariciftci, G. Juška, R. Österbacka, A review of charge transport and recombination in polymer/fullerene organic solar cells, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **15** (8), 677–696 (2007), <http://dx.doi.org/10.1002/pip.791>.
- [87] G. Juška, N. Nekrašas, K. Genevičius, Investigation of charge carriers transport from extraction current transients of injected charge carriers, *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 748–750 (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.016>.
- [88] A. Armin, G. Juška, M. Ullah, M. Velusamy, P.L. Burn, P. Meredith, A. Pivrikas, Balanced Carrier Mobilities: Not a Necessary Condition for High-Efficiency Thin Organic Solar Cells as Determined by MIS-CELIV, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1300954 (2014), <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201300954>.

-
- [89] M. P. Boland, K. Lee, G. Namkoong, Device optimization in PCPDTBT:PCBM plastic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 915–920 (2010), <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2010.01.022>.
- [90] I.-W. Hwang, C. Soci, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. J. Brabec, A. J. Heeger, Ultrafast Electron Transfer and Decay Dynamics in a Small Band Gap Bulk Heterojunction Material, *Adv. Mater.* **19**, 2307–2312 (2007), <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200602437>.
- [91] M. Morana, M. Wegscheider, A. Bonanni, N. Kopidakis, S. Shaheen, M. Scharber, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, Bipolar Charge Transport in PCPDTBT-PCBM Bulk-Heterojunctions for Photovoltaic Applications, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 1757–1766 (2008), <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200701428>.
- [92] D. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, Solar Cell Efficiency Tables (Version 47), *Prog. Photovoltaics* **24** (7), 905–913 (2016), <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2788>.
- [93] M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells, *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1929–1940 (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001>.
- [94] J. Peet, L. Wen, P. Byrne, S. Rodman, K. Forberich, Y. Shao, N. Drolet, R. Gaudiana, G. Dennler and D. Waller, Bulk heterojunction solar cells with thick active layers and high fill factors enabled by a bithiophene-co-thiazolothiazole push-pull copolymer, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 043301 (2011), <http://dx.doi.org/10.1063/1.3544940>.
- [95] G. Juška, K. Genevičius, N. Nekrašas, and G. Šliaužys, Two-dimensional Langevin recombination, *Phys. Status Solidi C* **7** (3–4), 980–983 (2010), <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200982660>.
- [96] G. Juška, N. Nekrašas, K. Genevičius, J. Stuchlik, J. Kočka, Relaxation of photoexcited charge carrier concentration and mobility in $\mu\text{-Si:H}$, *Thin Solid Films* **451–452**, 290–293 (2004), <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.053>.

-
- [97] G. Juška, N. Nekrašas, K. Arlauskas, J. Stuchlik, A. Fejfar, J. Kočka, Photogenerated carriers in $\mu\text{-Si:H/a-Si:H}$ multi-layers, *Journal of Non-Crystalline Solids* **338–340**, 353–356 (2004), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.02.072>.
- [98] S.S. van Bavel, M. Bärenklau, G. de With, H. Hoppe and J. Loos, P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells: Impact of Blend Composition and 3D Morphology on Device Performance, *Advanced Functional Materials* **20**, 1458–1463 (2010), <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200902247>.
- [99] P. Kovacik, H.E. Assender and A.A.R. Watt, Morphology control in co-evaporated bulk heterojunction solar cells, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **117**, 22–28 (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2013.05.021>.
- [100] G. Juška, K. Genevičius, N. Nekrašas, G. Sliaužys, and G. Dennler, Trimolecular recombination in polythiophene: fullerene bulk heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 143303 (2008), <http://dx.doi.org/10.1063/1.2996588>.
- [101] C. G. Shuttle, B. O'Regan, A. M. Ballantyne, J. Nelson, D. D. C. Bradley, J. de Mello, and J. R. Durrant, Experimental determination of the rate law for charge carrier decay in a polythiophene:Fullerene solar cell, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 093311 (2008), <http://doi.org/10.1063/1.2891871>.
- [102] D. Spoltore, W. D. Oosterbaan, S. Khelifi, J. N. Clifford, A. Viterisi, E. Palomares, M. Burgelman, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Manca, Effect of Polymer Crystallinity in P3HT:PCBM Solar Cells on Band Gap Trap States and Apparent Recombination Order, *Adv. Energy Mater.* **3** (4), 466–471 (2012), <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201200674>.
- [103] D. Rauh, C. Deibel, V. Dyakonov, Charge Density Dependent Nongeminate Recombination in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 3371–3377 (2012), <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201103118>.
- [104] J. Gorenflot, M. C. Heiber, A. Baumann, J. Lorrman, M. Gunz, A. Kämpgen, V. Dyakonov, C. Deibel, Nongeminate recombination in neat P3HT

-
- and P3HT:PCBM blend films, *J. Appl. Phys.* **115**, 144502 (2014), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4870805>.
- [105] C. G. Shuttle, B. O'Regan, A. M. Ballantyne, J. Nelson, D. D. C. Bradley, and J. R. Durrant, Bimolecular recombination losses in polythiophene: Fullerene solar cells. *Phys. Rev. B* **78**, 113201 (2008), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.113201>.
- [106] C. G. Shuttle, R. Hamilton, J. Nelson, B. C. O'Regan, and J. R. Durrant, Measurement of Charge-Density Dependence of Carrier Mobility in an Organic Semiconductor Blend. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 698–702 (2010), <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200901734>.
- [107] R. C. I. MacKenzie, T. Kirchartz, G. F. A. Dibb, J. Nelson, Modeling Nongeminate Recombination in P3HT:PCBM Solar Cells, *J. Phys. Chem. C* **115**, (19) 9806–9813 (2011), <http://dx.doi.org/10.1021/jp200234m>.
- [108] A. V. Nenashev, M. Wiemer, A. V. Dvurechenskii, F. Gebhard, M. Koch, S. D. Baranovskii, Why the apparent order of bimolecular recombination in blend organic solar cells can be larger than two: A topological consideration, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 033301 (2016), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4959076>.
- [109] J. Szymtkowski, Electrostatic interface recombination in the system of disordered materials characterized by different permittivities, *Synth. Met.* **206**, 120–123 (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.05.001>.
- [110] G. Juška, M. Viliūnas, and K. Arlauskas, Space-charge-limited photocurrent transients: The influence of bimolecular recombination, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 16668, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.16668>.
- [111] G. Juška, J. Kočka, M. Viliūnas, and K. Arlauskas, Subnanosecond bimolecular non-radiative recombination in a-Si:H, *J. Non-Cryst. Solids* **164-166**, 579–582 (1993), [http://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90618-8](http://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90618-8).
- [112] I. Balberg, R. Naidis, M. K. Lee, J. Shinar, L. F. Fonseca, Bipolar phototransport in p-conjugated polymer/C60 composites, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 197–199 (2001), <http://dx.doi.org/10.1063/1.1383801>.

-
- [113] G. J. Adriaenssens, V. I. Arkhipov, Non-Langevin recombination in disordered materials with random potential distributions, *Solid State Commun.* **103**, 541–543 (1997), [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098\(97\)00233-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(97)00233-0).
- [114] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, and P. W. M. Blom, Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 052104 (2006), <http://dx.doi.org/10.1063/1.2170424>.