

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Rokas Jasiūnas

ENERGINIŲ IR ERDVINIŲ GAUDYKLIŲ ĮTAKA KRŪVININKŲ JUDĖJIMUI ORGANINĖSE
SAULĖS CELĖSE

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Optoelektronikos medžiagų ir technologijų
studijų programa

Studentas
Leista ginti
Darbo vadovas
Instituto atstovas

Rokas Jasiūnas
2018-05-25
prof. Vidmantas Gulbinas
prof. Eugenijus Gaubas

Vilnius 2018

Turinys

Įvadas.....	3
1. Teorinis įvadas.....	4
1.1 ORGANINIAI PUSLAIDININKIAI	4
1.2 ORGANINĖ FOTOVOLTAIKA	4
1.3 OPV PRIETAISO EFEKTYVUMAS	5
1.4 KRŪVININKŲ JUDĖJIMAS	7
2. Eksperimentinė dalis	9
2.1 TIRTOS MEDŽIAGOS IR PRIETAISAI.....	9
2.2 TYRIMO METODAI.....	12
2.3 TEORINIS MODELIS	15
3. Rezultatai	17
3.1 NESTACIONARIOJI FOTOSROVĖ	17
3.2 MODELIAVIMO REZULTATAI	19
3.3 UŽDELSTOJO IŠTRAUKIMO LAUKO MATAVIMAI	21
3.4 GAUDYKLIŲ TIPO NUSTATYMAS	23
3.5 MORFOLOGIJOS ĮTAKA ERDVINĖMS GAUDYKLĖMS	26
3.6 FULERENAS/POLIMERAS TŪRINĖ HETEROSANDŪRA.....	27
3.7 POLIMERAS - METALAS SANDŪRA	28
3.8 DIAGONALINĖ NETVARKA	30
3.9 NUOLATINĖS ŠVIESOS ĮTAKA FOTOSROVEI	31
3.10 TREFISH MATAVIMAI	34
4. Išvados	36
5. Cituotos literatūros sąrašas	37
6. Santrauka	41
7. Summary.....	42
8. Priedas	43

Įvadas

Per pastaruosius 42 metus pagamintas elektros energijos kiekis visame pasaulyje išaugo net 395% ir 2015 metais siekė 24255 TWh¹. Net 66,3% šios energijos gauta naudojant išskastinį kurą (akmens anglį, naftą, dujas), 16% gauta hidroelektrinėse, 10,6% atominėse jėgainėse. Visi likę gavybos būdai, įskaitant geotermine, vėjo ir saulės energetiką, tesudarė 7,1%¹. Dėl riboto iškasenų kiekio, jų vartojimo neigiamų ekologinių padarinių ir vis didėjančio energijos poreikio, susidomėjimas atsinaujinančiais energijos šaltiniais pastarąjį dešimtmetį sparčiai išaugo tiek mokslinėse, tiek industrinėse aplinkose. Saulės elementų technologijos, tarp kurių ir organinė fotovoltaika, buvo greičiausiai besivystančios technologijos 2000 - 2011 metais šioje srityje². Organiniai saulės elementai bene šviesiausia perspektyva pigios ir ekologiškos elektros gavybos ateityje. Kolkas šių elementų efektyvumas sąlyginai mažas, tačiau jų gamybos paprastumas ir plataus masto pritaikymams tinkamos fizinės savybės (plačiagabaritiškumas, skaidrumas, lankstumas) skatina ieškoti techninių sprendimų įgalinančių jų masinę eksploataciją ateityje. Intensyvių mokslinių tyrimų dėka per pastarąjį dešimtmetį šių elementų efektyvumas išaugo nuo 1% iki 13%³. Nepaisant gausių pasiekimų, esminis šių elementų komercializavimui reikalingas proveržis dar neįvyko. Tam juose vykstančių fizikinių reiškinių geresnis supratimas yra būtinas. Fotogeneruotų krūvininkų migracijos aktyviojoje terpėje ir efektyvios jų ekstrakcijos problemos yra vienos opiausių organinių saulės elementų fizikoje. Šių reiškinių gilesnis suvokimas galėtų nušviesti kelią našių, draugiškų aplinkai ir pigių elementų gamybos link.

Šio darbo tikslas yra ištirti fotogeneruotų krūvininkų pernašos ypatybes organiniuose saulės elementuose.

Pagrindiniai darbo uždaviniai:

Nestacionariosios fotosrovės ir uždelsto krūvininkų ištraukimo lauko metodais ištirti krūvininkų ištraukimo dinamiką bei jos priklausomybę nuo elektrinio lauko;

Įvertinti krūvininkų gaudyklių pobūdį ir jų įtaką ištraukimo dinamikai;

Skaitmeniškai sumodeliuoti krūvininkų judrio bei krūvininkų tankio dinamikas;

Ištirti foninio apšvietimo įtaką impulsine šviesa generuotai fotosrovės kinetikai.

1. Teorinis įvadas

Saulės energetika - viena perspektyviausių energetikos krypčių, galinti ateityje išspręsti kylančio energijos poreikio iššūkius. Didžioji dalis dabartinių fotovoltainių (PV - ang. *photovoltaic*) prietaisų gaminami iš neorganinių medžiagų, tačiau dideli medžiagų apdirbimo ir gamybos kaštai smarkiai riboja šių prietaisų paplitimą masiniam buitiniam naudojimui. Poreikis sukurti pigias PV technologijas, tarp kurių ir daug vilčių teikiančios organinės fotovoltaikos (OPV), skatina intensyvius tyrimus fizinių ir inžinerinių mokslų srityse.

1.1 Organiniai puslaidininkiai

OPV prietaisų atsiradimą sąlygojo puslaidininkinėmis savybėmis pasižyminčios medžiagos. Tai įvairios organinės medžiagos, kurių pagrindą sudaro anglies atomų grandinė, kurioje pasikeisdamos seka viengubos, C - C, ir dvigubos, C = C, jungtys. Elektronų delokalizacija išilgai šios anglies atomų grandinės suteikia medžiagai puslaidininkinių savybių⁴. Organiniai puslaidininkiai, skirtingai nuo neorganinių, dėl mažų dielektrinės konstantos verčių ($\epsilon_r \approx 2 - 4$), pasižymi didelės ryšio energijos eksitonais (elektrono - skylės poromis). Frenkelio eksitono ryšio energija kinta maždaug 0,3 - 1 eV ribose^{4,5} ir neleidžia eksitonams lengvai disocijuoti elektriniame lauke. To pasekoje pasiekiami aukšti elektroluinescencijos efektyvumai organiniuose šviesą emituojančiuose dioduose (OLED). Silpna tarpmolekulinė Van der Valso sąveika įgalina pigių, plačiagabaričių organinių puslaidininkinių prietaisų gamybos technologijas, tokias kaip spausdinimas iš ritinio į ritinį (*roll-to-roll*). Pastaraisiais metais organinės elektronikos prietaisai, tarp kurių jau minėti OLED, OPV, plonasluoksniai tranzistoriai ar atminties įrenginiai sulaukė nemažai dėmesio dėl savo potencialiai nebrangių gamybos kaštų ir neblogų fizikinių charakteristikų. OLED ekranai jau net užima pastebimą portabilios elektronikos rinkos dalį ir yra diegiami ne tik į išmaniuosius telefonus, bet ir televizorius. Tuo tarpu, technologiniai pasiekimai OPV srityje vis dar stringa, nepaisant to, kad tiek pirmasis OPV patentas⁶, tiek pirmoji publikacija⁷ pasirodė anksčiau nei OLED'ų. Viena galimų to priežasčių yra tai, kad tik sąlyginai neseniai buvo suvoktas atsinaujinančios energetikos svarbos mastas.

1.2 Organinė fotovoltaika

OPV prietaisai pagal naudojamų medžiagų tipą skirstomi į dvi grupes: mažų molekulių arba polimerines. Šios dvi grupės įprastai skiriasi ir medžiagų sintetinimo, jų išgryninimo ir paties prietaiso gamybos metodais. Polimerinės saulės celės (PSC) dažniausiai gaminamos iš tirpalo naudojant įvairius organinius tirpiklius, tuo tarpu mažų molekulių celės termiškai garinamos aukšto vakuumo aplinkoje. Verta paminėti, kad mažų molekulių celių gamyba iš tirpalo taip pat sulaukia nemažai dėmesio⁸, tačiau kolkas sluoksnio kokybės ir kristalizacijos problemos neleidžia šiam metodui

įsigalėti. PSC savo ruožtu yra patrauklios dėl daugybės privalumų. Aukštas šviesos sugerties koeficientas leidžia naudoti nedidelius medžiagos kiekius ir kurti plonasluoksne prietaiso architektūrą. Organinių medžiagų, kurių išteklių yra milžiniški, naudojimas, jų nesudėtinga utilizacija, bei mažai energijos reikalaujančios gamybos technologijos yra svarbūs pranašumai prieš trečios kartos neorganinės fotovoltaikos technologiją. Taip pat PSC pasižymi nedideliu svoriu, mechaniniu lankstumu, skaidrumu bei galimybe derinti optines ir elektrines medžiagos savybes, keičiant jų sintetinimo sąlygas.

Savo darbuose⁷ 1979m. *C.W. Tang* pristatė mažų molekulių dvisluoksnės akceptoriaus - donoro plokščiosios heterosandūros principą su ~1% galios konversijos našumu. Vienas didžiausių lūžių OPV prietaisų technologijoje buvo C₇₁ fullereno ir jo išvestinių darinių (pvz. PC₇₁BM) panaudojimas vietoje n tipo molekulių. Dėl stiprių akceptorinių savybių ir didelio elektrono judrio C₇₁ išvestiniai dariniai tapo standartinėmis medžiagomis OPV technologijoje. Devynto dešimtmečio pradžioje *A.J.Heeger* ir *K.Yoshino* nepriklausomai pademonstravo itin greitą (50-100fs) fotoindukuotų elektronų migraciją iš konjuguoto polimero į fullereno tipo darinius^{9,10}. Šie atradimai tapo svarbiu pamatu tolimesniems OPV tyrimams.

1993m. buvo pademonstruotos pirmosios plokščiosios heterosandūros polimerinės saulės celės¹¹. Tačiau plokščiosios sandūros esminis trūkumas, mažas donoro - akceptoriaus sandūros paviršiaus plotas, sąlygojo tik mažos dalies eksitonų, sužadintų visoje aktyvioje terpėje, disocijaciją. Ši problema buvo sprendžiama panaudojant tūrinę heterosandūrą, kurioje donorinės ir akceptorinės medžiagos išmaišomos po visą bandinio tūrį. Tokį konceptą pirmasis pasiūlė *M. Hiramoto*¹², savo darbuose vienu metu aukštame vakuume garinęs abiejų tipų molekules. Tuo tarpu pirmąsias tūrinės heterosandūros polimerines saulės celes 1995m. pademonstravo Nobelio premijos "už laidžiųjų polimerų atradimą" laureato *A. J. Heeger* grupė, naudojant fulerenas - polimeras ir polimeras - polimeras tipo sandūras¹³. Nors šiomis dienomis polimeras-fulerenas heterosandūros dominuoja PSC gamyboje, tačiau polimeras - polimeras arba polimeras-maža molekulė tipo elementai yra laikomi perspektyvesni dėl galimybės parinkti ir atitinkamai suderinti abiejų medžiagų fizikines savybes (energijų lygmenis, sugerties spektrą, elektrinį laidumą) jas sintetinant. Taip pat fulerenų naudojimas didina gamybos kaštus. Tyrimai siekiant surasti tinkamą pakaitalą fulerenams įgavo naują pagreitį, kuomet buvo užfiksuotas rekordinis, aukštesnis už fulereninių saulės celių, >13% PSC galios konversijos efektyvumas polimeras - maža molekulė tipo celėse^{3,14}.

1.3 OPV prietaiso efektyvumas

Viena pagrindinių priežasčių kodėl organiniai saulės elementai šiandien nėra komerciškai prieinami yra jų mažas, lyginant su neorganiniais elementais, efektyvumas. Siekiant, kad elementai būtų

tinkami industrijai celės galios konversijos našumas (PCE - ang. *Power Conversion Efficiency*) pasiektas laboratorijoje turėtų siekti $\eta = 15\%$ (modulio 10-12%), link ko dar tik artėjama. Mažas efektyvumas yra sąlygotas kelių skirtingų fizikinių procesų vykstančių celėje.

Tipiniame fotovoltainiame procese krentantis šviesos fotonas aktyvioje terpėje sugeneruoja laisvuosius krūvininkus. Išorinis kvantinis efektyvumas (EQE - ang. *external quantum efficiency*) atitinkamam šviesos bangos ilgiui λ , nusako santykį tarp surinktų fotogeneruotų krūvininkų ir kritusių fotonų skaičiaus. Šį efektyvumą iš esmės nusako keturių fizikinių procesų efektyvumų (η) sandauga: sugerties (S), eksitonų difuzijos (ED), krūvininkų atskyrimo (KA) ir krūvininkų ištraukimo (KI), tad galima išreikšti $EQE(\lambda) = \eta_S(\lambda) \times \eta_{ED}(\lambda) \times \eta_{KA}(\lambda) \times \eta_{KI}(\lambda)$.

PCE savo ruožtu yra proporcingas atviros grandinės įtampai (V_{OC} – ang. *open circuit voltage*), trumpo jungimo srovei (I_{SC} – ang. *short circuit current*) ir užpildos faktoriui (FF – ang. *fill factor*). Atviros grandinės įtampa yra tiesiogiai susijus su energijų skirtumu tarp akceptorinės medžiagos žemiausios neužpildytos molekulinės orbitalės (LUMO - ang. *lowest unoccupied molecular orbit*) ir donorinės medžiagos aukščiausios užpildytos molekulinės orbitalės (HOMO - ang. *highest occupied molecular orbit*) lygmenų ir yra pagrindinis eksitonų disociacijai reikalingos energijos šaltinis. Tuo tarpu trumpo jungimo srovė yra lygi celės spektrinio fotoatsako funkcijos ir šviesos spektro sandaugai suintegruotai per visą saulės spektrą. Tad būtina, kad celė būtų jautri kuo didesniai saulės spektro diapazonui ir turėtų optimalų HOMO/LUMO lygmenų skirtumą, siekiant aukštesnių I_{SC} ir V_{OC} verčių. Įvairios medžiagų inžinerijos mokslo inovacijos naudojamos siekiant įgyvendinti šį tikslą.

Dar vienas svarbus aspektas nulemiantis OPV prietaiso efektyvumą yra aktyvios terpės morfologija. Pageidaujama morfologija tūrinėse heterosandūrose yra persipynusių domenų tinklas, turintis kuo mažiau izoliuotų vieno tipo medžiagos salų. Donoriniai ir akceptoriniai domenai turėtų būti nedidesnio, nei dvigubas eksitonų difuzijos ilgis (apie 10nm), skersmens. Tai leistų sėkmingai nudifunduoti eksitonams iki sandūros, kurioje disocijuotų, ir pasiekti aukštas η_{ED} ir η_{KA} vertes. Atskirti elektronai ir skylės vieno tipo domenais dreifuoja link atitinkamų kontaktų, todėl svarbu, kad persipynusiame domenų tinkle, tiek donorinės, tiek akceptorinės medžiagos, turėtų pakankamą sąlyčio plotą su atitinkamu elektrodu. Nuo to atitinkamai priklauso ir η_{KI} vertė.

Iš esmės siekiant sukurti efektyvų OPV prietaisą svarbus geras trijų skirtingų mokslo krypčių: medžiagų inžinerijos, bandinio morfologijos valdymo bei elektrodų-aktyvios terpės sandūroje vykstančių reiškinų išmanymas. Visos šios sritys yra kritinės tiek krūvininkų judėjimui, tiek jų ekstrakcijai.

1.4 Krūvininkų judėjimas

Vienas iš pagrindinių parametrų apibūdinančių krūvininkų pernašą yra krūvininkų judris. Krūvininkų judris organinėse netvarkiose medžiagose įprastai aprašomas naudojant *H.Bessler* pasiūlytu būsenų tankio (DoS - ang. *density of states*) formalizmu. Juo remiantis sugeneruoti fotokrūvininkai pradiniu laiko momentu užima aukštos energijos būsenas, pasiskirsčiusias pagal Gauso, ar kitokios, formos DoS skirstinį. Laikui einant krūvininkai šokuodami per leistinas būsenas palaipsniui nurelaksuoja į žemesnės energijos būsenas ir pasiekia terminę pusiausvyrą. Terminėje pusiausvyroje krūvininkų judrio vertė stabilizuojasi, nors iki relaksacijos ši vertė gali būti net keliomis eilėmis didesnė. Stipriame elektriniame lauke krūvininkų judris pradeda augti, nes išorinis laukas padeda krūvininkams ištrūkti iš žemos energijos būsenų. Tačiau tam tikrose medžiagose, kaip kad 1,1-bis[(di-4-tolilamino)fenil]cikloheksane (TAPC) įterpto į polikarbonato matricą, buvo užfiksuotas krūvininkų judrio mažėjimas didėjant elektrinio lauko stipriui¹⁵. Ši anomalija buvo aiškinama remiantis erdviųjų gaudyklių konceptu: krūvininkai judėdami medžiagos domene lauko sąlygota kryptimi nebegali toliau dreifuoti pasiekus domeno kraštą, tuo pačiu kryptingai veikiami to paties lauko negali difunduoti atgal¹⁶.

Fotoelemento veiklos rezultatas yra išorine grandine tekanti srovė. Tuo tikslu krūvininkai, atsiradę disocijavus eksitonams, turi sėkmingai judėti ir pačioje celėje. Idealaus medžiagos laidumo atveju krūvininkai pekeleiui nerekombinuoja su defektais ar priemaišomis, neatiduoda energijos į aplinką, taip pat, nėra nuostolių dėl varžos ar srovės nuotekio. Fotogeneruotų krūvininkų ekstrakcija iš tūrinės heterosandūros yra vienas svarbiausių procesų, nulemiančių prietaiso efektyvumą. Lėto ištraukimo iš aktyvios medžiagos dėka sudaromos palankesnės sąlygos bimolekulinei rekombinacijai, kas savo ruožtu sumažina tiek trumpojo jungimo srovę, tiek ir užpildos faktorių¹⁷. Įprastai teigiama, kad optimaliausia tūrinės heterosandūros morfologija pasiekžiama tuomet, kai elektronai ir skylės išvengia rekombinacijos judėdami erdviškai atskirtais akceptorinės ir donorinės medžiagos perkoliuotais domenais¹⁸. Tačiau, itin stipriai disperguotos morfologijos heterosandūroje kyla problemų su krūvininkų ištraukimu iš susiformavusių aklaviečių ir izoliuotų domenu¹⁹.

Verta atkreipti dėmesį, kad efektyviausiuose polimeras/fulerenas arba polimeras/maža molekulė fotovoltainiuose prietaisuose efektyvumas nėra ribojamas dėl krūvininkų rekombinacijos (veikia dėl atviros grandinės įtampos nuostolių), ką patvirtina aukštos užpildos faktoriaus ir vidinio kvantinio našumo vertės²⁰. Tai leidžia fotogeneruotų krūvininkų ištraukimą sėkmingai aprašyti modeliu, kuriame dviejų medžiagų tūrinė heterosandūra pakeičžiama vieno tipo efektine medžiaga, suderinta su donorinės medžiagos HOMO ir akceptorinės medžiagos LUMO lygmenimis^{21,22}. Tokiuose modeliuose morfologiniai efektai yra įskaičiuojami netiesiogiai, parenkant atitinkamus krūvininkų judėjimo ir energinės netvarkos parametrus. Viena iš priežasčių, kodėl toks modelio supaprastinimas

puikiai veikia, gali būti siejamas su plačiai išnagrinėtu krūvininkų judėjimu organiniuose puslaidininkuose sąlyginai dideliais atstumais, iki kelių nm, tuneliuojant^{23–26}. Toks tuneliavimas leidžia krūvininkams šokuoti ne tik į kaimynines molekules ir sumažina susisiekančių domenų tinklo poreikį efektyviam krūvininkų ištraukimui.

Ne fulerenines akceptorines medžiagas naudojančios OPV prietaisai šiuo metu sulaukia didžiulio dėmesio, ypač po to, kai efektyvumu aplenkė polimeras/fulerenas tipo prietaisus^{14,27}. Nors geresnė šviesos sugertis bei derinami energijos lygmenys yra akivaizdūs pranašumai prieš fulerenus, tačiau krūvininkų judėjimas ir ištraukimas tūrinėse heterosandūrose be fulerenų yra gerokai mažiau suprastas. Ypač negausiai tirta krūvininkų dinamika mišiniuose, kur abi akceptorinė ir donorinė medžiagos yra polimerinės. Nors polimerinių grandinių persipynimas heterosandūroje suteikia pageidaujamą morfologinį stabilumą aukštesnėse temperatūrose²⁸, neišvengiamų darbinėmis saulės elementų sąlygomis, tačiau tas pats persipynimas gali neigiamai paveikti krūvininkų ištraukimą. Tokia įtaka yra ženkliai mažesnė mišiniuose, kuriuose viena iš medžiagų yra maža molekulė. Tokiu atveju pakanka nedidelio kiekio mažų molekulių dispergavusių į polimerinės medžiagos domeną, sąlyginai efektyvios krūvio pernašos tarp tų molekulių užtikrinimui^{24,25}. Tačiau, pageidaujamą molekulinę dispersiją, kai to paties tipo molekulės nutolusios ne toliau nei kelių nanometrų atstumu, kur kas sunkiau pasiekti ilgų polimerinių grandinių atveju. Juolab kai PSC naudojamiems polimerams būdingos ilgos šoninės grandinės, okupuojančias didžiąją dalį tūrio. Turint tai omenyje, polimeriniame mišinyje galima tikėtis papildomo krūvininkų judėjimo problemų dėl izoliuotų polimerų klasterių arba polimerų grandinės galuose suformuotų aklaviečių.

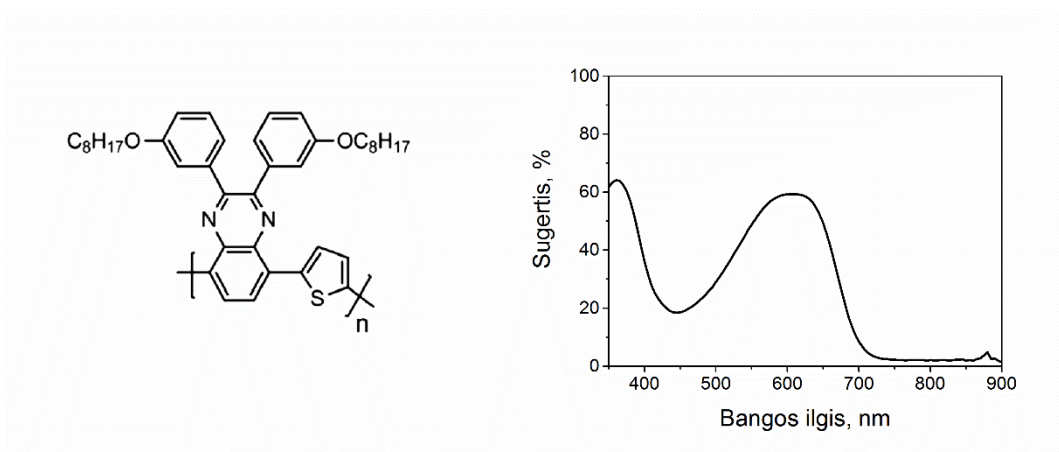
2. Eksperimentinė dalis

2.1 Tirtos medžiagos ir prietaisai

Šiame darbe tirti polimeras – polimeras bei polimeras - fulerenas tūrinės heterosandūros tipo saulės elementai sudaryti iš donorinio TQ1 polimero ir akceptorinių N2200 bei PC₇₁BM medžiagų.

2.1.1 TQ1 polimeras

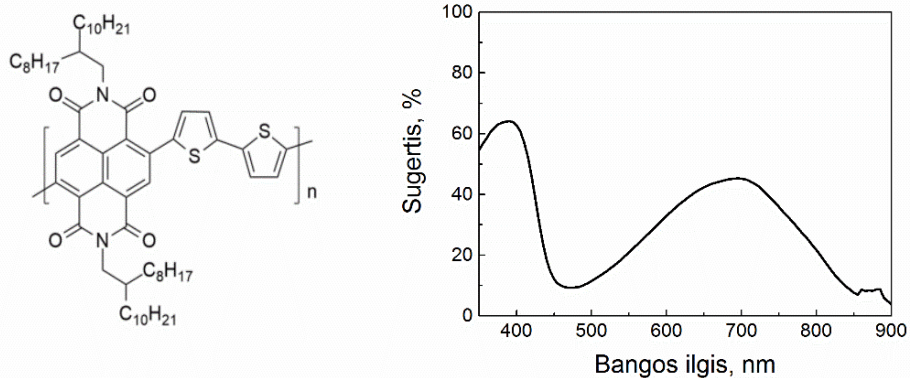
TQ1 - organinis puslaidininkinis polimeras pasižymintis tinkamomis saulės energetikai fotofizikinėmis savybėmis. Tai vienas iš tinkamų kandidatų našių elementų gamybai, turintis plačią sugerties juostą ir 1,7 eV optinį draustinį tarpą. Savo redukuotoje būsenoje TQ1 sugeria šviesą dviejuose saulės spektro srityse: ultravioletinėje su sugerties kraštu mėlynos spalvos dalyje ir žemesnių energijų, raudonosios spalvos srityje. TQ1 sugeria ilgesnių bangų šviesą lyginant su dauguma kitų saulės elementams naudojamų polimerų²⁹. Nors kambario temperatūroje krūvininkų (skylių) judris $\mu \sim 10^{-3} - 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ šioje medžiagoje nėra didelis, tačiau dėl aukšto konformacinio stabilumo ir HOMO lygmens delokalizacijos TQ1 pasižymi pageidaujamu aukštu vidiniu kvantiniu našumu³⁰.



1pav. TQ1 monomero cheminė struktūra ir sugerties spektras

2.1.2 N2200 polimeras

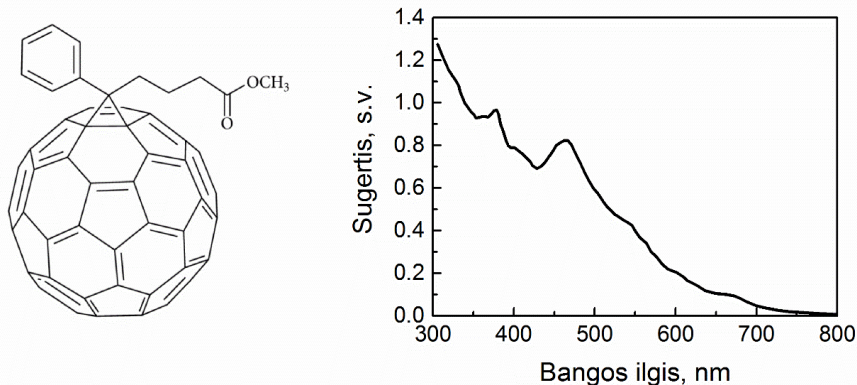
Polyera ActivInkTM N2200 puslaidininkinis polimeras pasižymi dideliu elektronų judriu $\mu = 0,85 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ³¹ ir didele (4 eV) elektroninio giminingumo energija²³. Dėl šių savybių N2200 sėkmingai taikomas organiniuose elektronikos įtaisuose. N2200 turi dvi sugerties spektro viršūnes: ties 391nm violetinėje srityje ir 697nm raudonoje regimosios šviesos srityje.



2 pav. N2200 monomero cheminė struktūra ir sugerties spektras

2.1.3 PC₇₁BM fulerenas

PC₇₁BM yra C₇₁ fulereno išvestinis darinys - viena labiausiai naudojamų elektronų akceptorinių medžiagų organinėje fotovoltaikeje. Pastarąjį dešimtmetį rekordiniai OPV prietaisų efektyvumai buvo pasiekti sistemose naudojančiose fulerenus. Nors ši medžiaga ir tirpi organiniuose tirpikliuose, kas yra būtina sąlyga pigių fotovoltinių elementų gamybai, bei pasižymi geromis elektronų pernašos savybėmis (judris grynoje plėvelėje yra $\sim 10^{-3}$ cm²/Vs eilės³²), tačiau jos brangus sintetinimas, neoptimalus saulės elementams sugerties spektras bei sudėtingas optinių savybių modifikavimas, smarkiai mažina galimybes ją pritaikyti komercinėse fotovoltinėse sistemose.

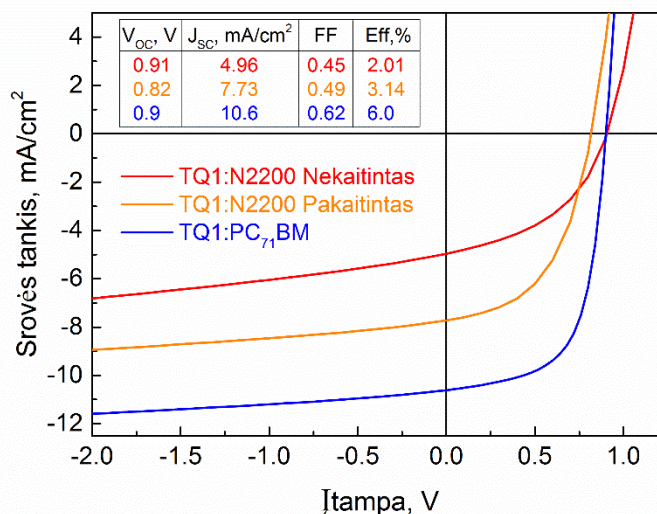


3 pav. PC₇₁BM cheminė struktūra ir sugerties spektras

2.1.4 Saulės celės

Šiame darbe tirti saulės elementai buvo pagaminti sukimo - liejimo metodu. Tai labiausiai paplitęs organinių celių formavimų metodas, kurio dėka pasiekiamas aukštas sluoksnio vienalytiškumas. Gaminimo metu aktyvi medžiaga ištirpinama tirpiklyje, kuris užlašinamas ant padėklo ir staigiai (10^2 - 10^3 apsisukimų/min) išsukamas. Taip didžioji dalis tirpalo nuo padėklo yra išstumama, o iš

pasidengusio plono medžiagos sluoksnio, paviršiaus plotui padidėjus, greitai išgaruoja tirpiklis. Sluoksnio storis, morfologija ir paviršiaus topografija, tame pačiame vienodos koncentracijos tirpale yra sėkmingai atkartojami. Šios trys sluoksnio savybės labai priklauso nuo sukimo greičio, temperatūros, tirpalo klampumo, molekulinės masės, koncentracijos ir kitų jo parametrų. Nors šis metodas tinkamas moksliniams tikslams gaminamiems nedidelių matmenų bandiniams, komerciniam pritaikymui jis nėra tinkamas dėl neefektyvaus tirpalo išnaudojimo ir prietaisų matmenų techninio ribojimo.



4 pav. Tirtų bandinių voltamperinės charakteristikos. Intarpe pateiktos atviros grandinės įtampos, trumpojo jungimo srovės tankio, užpildos faktorius ir galios konversijos efektyvumo vertės.

Polimeras/polimeras tipo saulės elementų aktyvus sluoksnis TQ1:N2200 (svorio santykis 2:1) buvo liejamas sukimo būdu iš 9 g/L (bendra masė) chloroformo tirpalo ant ZnO/ITO/stiklas pagrindo. Sluoksnio storis buvo apie 85nm. MoO₃/Al viršutinis elektrodas buvo užgaminamas vakuume. Dalis bandinių buvo pakaitinami 10min. 120 °C laipsnių temperatūroje prieš viršutinio elektrodo garinimą. Bandiniai buvo gaminami azoto atmosferoje ir enkapsuliuojami epitaksiniais kljais.

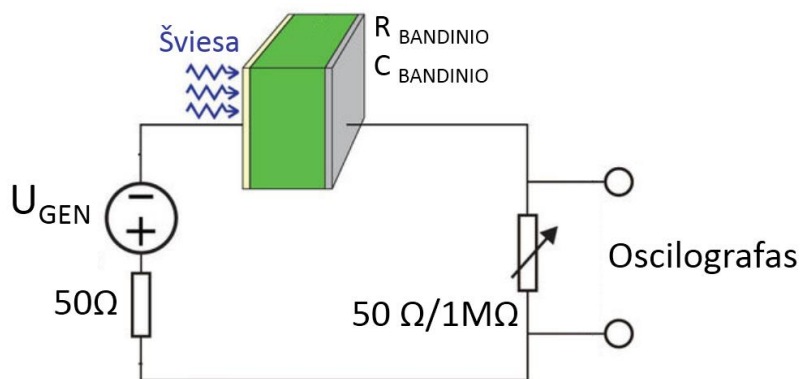
Polimeras/fulerenas tūrinės heterosandūros saulės celė buvo gaminama ant nuvalyto stiklo padėklo. Ti(2nm)/Al(80nm)/Ti(2.5nm) kontaktas (katodas) buvo užgaminamas ant stiklo aukšto vakuumo sąlygomis. Tuomet bandinys buvo laikomas vieną minutę deguonies pripildytoje aplinkoje sudarant sąlygas TiO_x formavimuisi. PFPA-1 ir tolueno tirpalas (2mg/mL) buvo užliejamas sukimo būdu ant TiO_x paviršiaus azoto atmosferoje ir praskalaujama o-dichlorobenzenu siekiant sukurti PFPA-1 monoslusknį, pagerinantį krūvininkų ištraukimą³³. TQ1/PC₇₁BM aktyvus sluoksnis (1:2.5 svorio santykis, 20g/L o-dichlorbenzeno tirpale) buvo liejamas sukimo būdu ant PFPA-1 monoslusknio.

Aktyvaus sluoksnio storis buvo apie 80nm. Laidaus polimero PEDOT:PSS PH1000 tirpalas, sumaišytas su 5% dimetil-sieros oksidu (DMSO) buvo užliejamas sukimo metodu deguonies atmosferoje, taip suformuojant skaidrą kontaktą (anodą). Bandiniai buvo kaitinami 60°C temperatūroje 1min. prieš enkapsuliuojant juos azoto atmosferoje.

2.2 Tyrimo metodai

2.2.1 Nestacionariosios fotosrovės matavimo metodas

Nestacionariosios fotosrovės (ang. *transient photocurrent*) matavimo metodu buvo matuojamos fotosrovių kinetikos. Šis metodas leidžia įvertinti krūvininkų ištraukimo trukmę bei jų judrį. Principinė metodo schema pavaizduota 5 paveiksle.



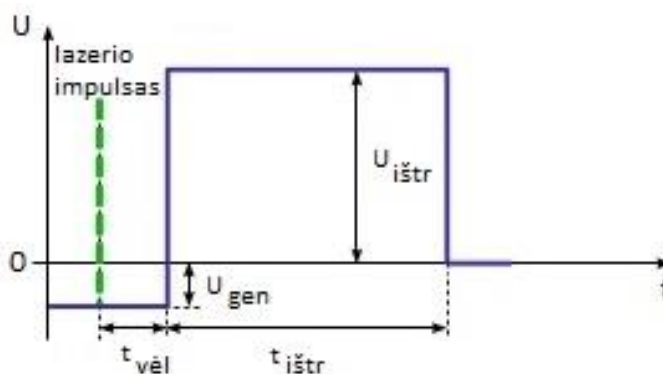
5 pav. Nestacionariosios fotosrovės matavimo principinė schema

Funkciniu generatoriumi sukuriamas stačiakampis įtampos signalas U_{gen} . Signalu metu bandinys žadinamas trumpu lazerio impulsu (532 nm, ~120fs) ir fotogeneruoti laisvieji krūvininkai išorinio lauko dėka ištraukiami iš bandinio. Laisvų krūvininkų generacija sumažina bandinio varžą $R_{BANDINIO}$, ko pasekoje oscilografo ekrane registruojamas krentančios įtampos kitimas. Priklausomai nuo oscilografo įėjimo varžos, galimi du skirtingi metodo veikos režimai: integralinis, įėjimo varža $1M\Omega$, kuomet tekanti fotosrovė yra integruojama ir srovės, įėjimo varža 50Ω , kuomet fiksuojamas signalo amplitudės kitimas. Laikinė skyra, nulemta oscilografo įėjimo varžos ir bandinio talpos ~1.5nF, srovės režime buvo apie 100-200ns, integraliniame <100ns. Papildomas veikos režimas gaunamas sinchronizavus generatoriaus signalą su lazerio impulsu, taip, kad įtampos vertė pasikeistų praėjus tam tikram laiko tarpui po lazerio impulso. Tai leidžia išmatuoti fotosrovės priklausomybę

tiek nuo įtampos U_{gen} , tiek nuo krūvininkų ištraukimo įtampos $U_{\text{išt}}$, nagrinėjant generuotų ir ištrauktų krūvininkų kiekio priklausomybes nuo pridėto lauko.

2.2.2 Uždelsto ištraukimo lauko režimas

Uždelsto krūvininkų ištraukimo lauko (TDCF – ang. *Time Delayed Collection Field*)³⁴ matavimai atliekami naudojant tą pačią eksperimentinę sąrangą kaip ir nestacionariosios fotosrovės atveju. Šių matavimų esmė yra lazerio impulso ir generatoriaus elektrinio signalo laikinė sinchronizacija. Reguluojamos vertės įtampa pridedama prieš žadinant bandinį (generacijos įtampa U_{gen}), po kurios įvairiomis vėlinimo trukmėmis $t_{\text{vėl}}$ įjungiama ištraukimo įtampa $U_{\text{išt}}$. Principinė matavimo shema pavaizduota 6 pav. Toks matavimas leidžia įvertinti krūvininkų rekombinacijos bei lokalizacijos gaudyklėse spartas.



6 pav. Nestacionariosios fotosrovės matavimo uždelsto krūvininkų ištraukimo lauko režime principas

Šiuo atveju generatorius buvo trigerinamas nuo lazerio optinio signalo. Siekiant kompensuoti trigerinimo vėlinimą buvo panaudota 100m. optinis šviesolaidis, veikiantis kaip ~300ns vėlinimo linija, prieš pasiekiant bandinį. Tai leido sumažinti trumpiausią vėlinimo tarp žadinimo ir ištraukimo įtampos įjungimo iki ~10ns.

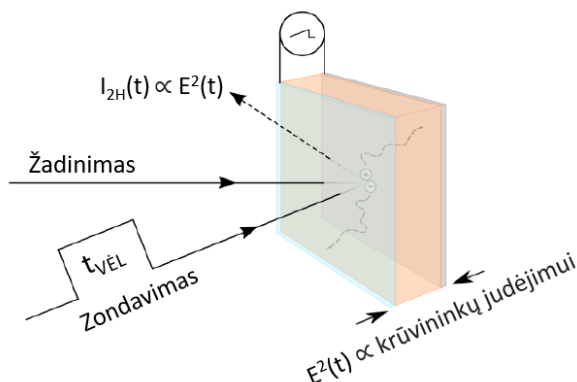
Svarbu paminėti, kad visos šiame darbe pateikiamos fotosrovių kinetikos, tiek nestacionariosios fotosrovės, tiek uždelsto ištraukimo lauko matavimuose, gautos atėmus generatoriaus stačiakampo signalo sukurtos, RC grandine tekančios, srovės indėlių fotosrovei. Pateikti rezultatai atitinka tik fotogeneruotų krūvininkų dinamikas.

2.2.3 Elektrinio lauko indukuota antros harmonikos generacija su laikine skyra

Dėl RC grandinės apribojimų nestacionariosios fotosrovės metodas leidžia ištirti fotogeneruotų krūvininkų ištraukimo dinamiką ne aukštesnėje nei dešimčių ns laikinėje skyroje. Tuo tarpu pirmieji fotogeneruotų krūvininkų šuoliai fiksuojami nepaėjus pikosekundėms po sužadavimo. Jei OPV

aktyvios terpės optinės savybės priklauso nuo joje judančio krūvio, RC grandinės ribojimo galima išvengti zonduojant krūvininkų judėjimą optiškai.

Tarp dviejų elektrodų esanti aktyvi terpė suformuoja kondensatorių (7 pav.). Pridėta išorinė įtampa įkrauna kondensatoriaus plokštes ir sukuria tarp jų elektrinį lauką. Jei per skaidrų elektrodą aktyvi terpė yra sužadinama šviesos impulsu, sugeneruoti krūvininkai judėdami iš dalies ekranuoja pradinį elektrinį lauką ir atsiranda elektrinio lauko pokytis $\Delta E(t)$, kurį leistų fiksuoti pakitusios medžiagos optinės savybės.



7 pav. Principinė TREFISH matavimo schema

Elektrinio lauko indukuotos antros harmonikos generacijos reiškinys plačiai naudojamas molekulių hyperpolarizuojamumui tirti^{35,36}. Jis paremtas šviesos sąveikos su medžiaga netiesiškumu. Nors antra harmonika nėra generuojama amorfinėse ar centrosimetrinėse medžiagose, tačiau šiuo atveju medžiagos centrosimetriškumas yra pažeidžiamas pridėdam DC elektrinį lauką, kuris veikia molekulinis dipolius. Antros harmonikos generacijos efektyvumas yra proporcingas antros eilės medžiagos elektrinei jūtai (arba molekulių hiperpolarizuojamumui) ir elektrinio lauko kvadratui $I_{2H} \propto E^2$. Taigi fiksuojant medžiagoje generuojamos antros harmonikos intensyvumą galima įvertinti elektrinio lauko stiprumą aktyvioje terpėje.

Elektrinio lauko indukuotos antros harmonikos generacijos su laikine skyra (TREFISH – ang. *Time Resolved Electric Field Induced Second Harmonic generation*) matavimai atliekami naudojant standartinę žadinimo-zondavimo konfigūraciją [37,38] (7 pav). Žadinantis spindulys sugeneruoja fotokrūvininkus, o zonduojančiu, po atitinkamos vėlinimo trukmės t_{vEL} , fiksuojamas elektrinio lauko pokytis bandinyje. Maži elektrinio lauko pokyčiai įvertinami³⁷:

$$\Delta E(t) = \left[(I_{2H}(t)/I_{2H,0})^{1/2} - 1 \right] E_0 \quad (1)$$

, kur $I_{2H}(t)$ ir $I_{2H,0}$ yra antros harmonikos intensyvumai atitinkamai su ir be žadinimo, E_0 pridėto elektrinio lauko stipris. Maži elektrinio lauko pokyčiai užtikrinami silpnu žadinimo intensyvumu,

indukujančiu nedidesnį nei 10% E_0 vertės elektrinio lauko pokytį. TREFISH matavimų laikinė skyra ribojama lazerio impulso trukme (šiuo atveju ~ 120 fs), o tai leidžia tirti krūvininkų judėjimą sub-pikosekundinėje laiko skalėje. Matavimų trukmę (šiuose matavimuose 3.5ns) nulemia optinio vėlinimo linija. TREFISH ir nestacionariosios fotosrovės matavimų apjungimas leidžia ištirti krūvininkų dinamiką plačioje (nuo sub-piko iki dešimčių mikrosekundžių) laiko skalėje.

2.3 Teorinis modelis

Siekiant išgauti detalesnės informacijos apie judrio ir krūvininkų tankio kitimo dinamikas dalis nestacionariosios fotosrovės matavimų rezultatų buvo modeliuojami skaitmeniškai. Modeliavimui buvo pasirinktos keturiomis skirtingomis sąlygomis išmatuotos integruotos fotosrovės, t.y. kai prie aukštos ir žemos U_{GEN} vertės (atitinkamai elektrinio lauko stipris celėje $E \sim 1.2 \times 10^5$ V/cm ir $E \sim 2 \times 10^4$ V/cm) buvo žadinama dviejų skirtingų intensyvumų (santykis 1:16) lazerio impulsais. Tai leido atskirti skirtingų procesų (krūvininkų dreifo, difuzijos, rekombinacijos) įtaką fotosrovei.

Fotosrovės modeliavimui buvo naudojama teorinė jos išraiška:

$$I(t) = n(t) \times \mu(t) \times E(t) \times s \times e, \quad (2)$$

kur $n(t)$ - fotogeneruotų krūvininkų tankis, $\mu(t)$ - krūvininkų judris, $E(t)$ - elektrinio lauko stipris bandinyje, s - bandinio paviršiaus plotas, e - elementarusis krūvis.

Atsižvelgiant į tai, kad laikui einant krūvininkų tankis po fotogeneracijos bandinyje mažėja dėl elektrodus pasiekusių arba rekombinavusių krūvininkų skaičiaus augimo, diskretinėmis laiko vertėmis $t = 0, 1, 2, 3, \dots$, krūvininkų tankis bandinyje gali būti įvertinamas pagal prieš tai buvusią krūvininkų tankio vertę:

$$n(t) = n(t-1) - \frac{I(t-1)}{\mu(t-1) \times E(t-1) \times s \times e} - \gamma \times n^2(t-1), \quad (3)$$

kur antrasis narys nusako ištekėjusių, o trečiasis rekombinavusių krūvininkų skaičių. Čia γ - bimolekulinės rekombinacijos sparta. Kaip vėliau šiame darbe bus parodoma, krūvininkų generacija labai silpnai priklauso nuo pridėtos išorinės įtampos ir stipriai nuo žadinančios šviesos intensyvumo. Tuo buvo pasinaudota įvertinant krūvininkų tankį pradiniu laiko momentu n_0 .

Remiantis *H.Besler modeliu* judrio kitimas polimerinėse medžiagose gali būti nusakomas laipsnine funkcija:

$$\mu(t) = \mu_0 \times t^{-\alpha}, \quad (4)$$

kur μ_0 - nuo laiko nepriklausanti judrio dalis, α - bedimensinis dydis, nusakantis krūvininkų lokalizacijos gaudyklėse spartą. Ši judrio išraiška ir buvo panaudota modeliuojant.

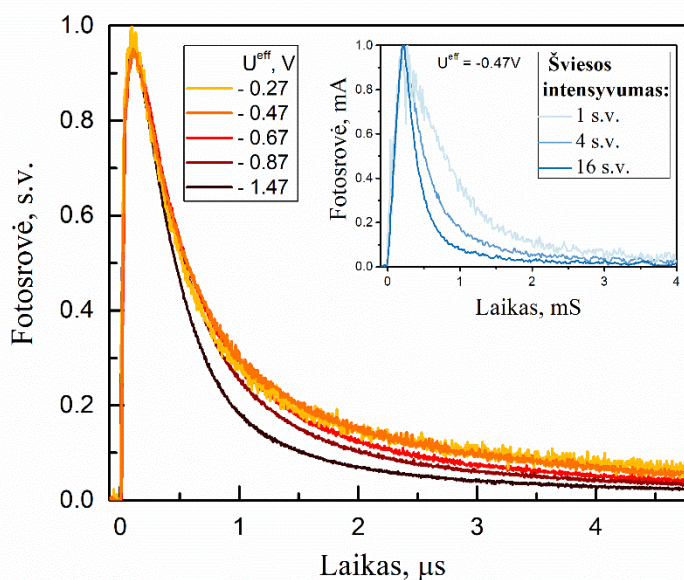
Nuo laiko priklausanti elektrinio lauko vertė aktyvioje terpėje, buvo įvertinta remiantis eksperimentinių matavimų rezultatais. Teigiant, kad bandinio storis ($\sim 80\text{nm}$) yra pakankamai mažas ir elektrinis laukas medžiagoje pasiskirstęs tolygiai, oscilografe fiksuotos įtampos, krentančios ant bandinio, kitimas tekant fotosrovei buvo perskaičiuotas į elektrinio lauko stiprio kitimą.

Modeliuojant buvo padarytos kelios esminės prielaidos: a) fotogeneruotų krūvininkų skaičius tiesiogiai priklauso nuo šviesos intensyvumo, t.y. 16 kartų intensyvesnė šviesa sugeneruoja 16 kartų daugiau krūvininkų; b) krūvininkų rekombinacijos sparta γ nepriklauso nei nuo išorinio lauko, nei nuo sugeneruotų krūvininkų skaičiaus; c) krūvininkų judris prie nagrinėtų skirtingų sąlygų kinta vienodai. Tai sudarė sąlygas naudoti keturis laisvuosius parametrus n_0 , γ , μ_0 ir α , kurių vertės visais skirtingų matavimų atvejais turėjo sutapti (išskyrus n_0 didelio šviesos intensyvumo atveju buvo lygus $16n_0$). Įstačius žinomus dydžius (bandinio plotą, storį) ir atitinkamas dydžių išraiškas į (2) formulę buvo skaitmeniškai modeliuojamos fotosrovių kinetikos. Laisvieji parametrai buvo optimizuojami geriausio bendro keturių kreivių atitikimo principu.

3. Rezultatai

Nestacionarioji fotosrovė, sužadinta trumpu lazerio impulsu esant tam tikram išoriniam elektriniam laukui, priklauso nuo sugeneruotų krūvininkų kiekio, jų rekombinacijos, ištraukimo iš bandinio ir nuo laiko priklausančio judrio kitimo. Siekiant išnagrinėti visų šių procesų įtaką buvo atlikti nestacionariosios fotosrovės matavimai prie skirtingų ištraukimo laukų bei skirtingų žadinančios šviesos intensyvumų, taip pat uždelsto krūvininkų ištraukimo lauko matavimai, kuriuose keičiama trukmė tarp fotogeneracijos ir ištraukimo lauko įjungimo. Iš pradžių bus aptariami nestacionariosios fotosrovės matavimų rezultatai.

3.1 Nestacionarioji fotosrovė



8 pav. Normuotos fotosrovės kinetikos nekaitintame bandinyje prie įvairių efektinės įtampos verčių. Intarpe fotosrovės kinetikos prie skirtingų žadinančios šviesos intensyvumų, kuomet pridėta išorinė įtampa lygi 0V.

8 paveiksle pavaizduotos normuotos fotosrovių kinetikos esant įvairioms efektinės įtampos U^{eff} vertėms. Čia, ir visur toliau šiame darbe, efektinė įtampa vadinama vidinės įtampos (šiuo atveju $U_{\text{vid}} = -0.47 \text{ V}$), atsirandančios dėl skirtingų elektronų išlaisvinimo energijų anode ir katode, bei pridėtos išorinės įtampos U_{gen} suma, t.y. $U^{\text{eff}} = U_{\text{vid}} + U_{\text{gen}}$. Neigiama efektinės įtampos (bei toliau darbe ir fotosrovės) vertė nurodo, kad fotosrovė teka užtvarine kryptimi.

Fotosrovės išraiška pateikta (2) formulėje. Kadangi e , s ir $E(t)$ yra žinomi dydžiai, detaliau nagrinėjama bus $n(t)$ ir $\mu(t)$, pradedant nuo fotogeneruotų krūvininkų tankio dinamikos.

Laikui einant $n(t)$ kinta dėl rekombinavusių ir elektrodus pasiekusių krūvininkų skaičiaus. Šį kitimą galima aprašyti:

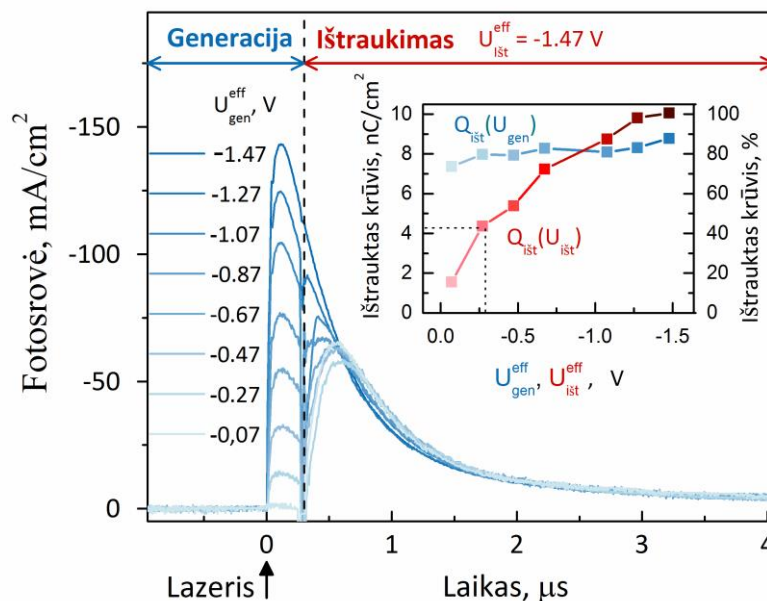
$$\frac{dn}{dt} = n(-k_{rek}(t) - k_{išt}(t, E)), \quad (5)$$

kur k_{rek} ir $k_{išt}$ atitinkamai rekombinacijos ir krūvininkų ištraukimo spartos.

Krūvininkų ištaukimo sparta, proporcinga efektinei įtampai, iš esmės atspindi fotosrovę ir gali priklausyti nuo elektrinio lauko dar stipriau dėl krūvininkų judrio priklausomybės nuo lauko. Ši priklausomybė turėtų pasireikšti fotosrovės kinetikos priklausomybėje nuo efektinės įtampos. Kaip matoma 8 paveiksle, tokia priklausomybė pasireiškia prie stiprių pridėtų laukų, kuomet fotosrovės gesimas tampa greitesnis, tikėtina dėl spartesnio krūvininkų ištraukimo. Tuo tarpu esant silpniems laukams ($E < 5 \times 10^4$ V/cm), normuotos fotosrovių kinetikos paklaidų ribose sutampa. Tai indikuoja, kad prie žemų efektinės įtampos verčių krūvininkų tankio kitimas pirmų kelių mikrosekundžių laiko skalėje yra didžiaja dalimi nulemtas krūvininkų rekombinacijos, o ne ištraukimo. Tą patvirtina ir 8 paveikslo intarpe pademonstruotas fotosrovės gesimo spartos augimas didėjant sugeneruotų krūvininkų skaičiui. Surekombinavusių krūvininkų kiekio kvadratinė priklausomybė nuo sugeneruotų krūvininkų kiekio, kai tuo tarpu ištrauktųjų kiekis tiesiogiai proporcingas sugeneruotiems, matomai nulemia šį gesimo spartos augimą didėjant žadinančios šviesos intensyvumui. Tai patvirtina rekombinacijos dominavimą pirmosiomis mikrosekundėmis po sužadavimo.

Daugiau informacijos apie ištraukimo kinetiką galima gauti iš matavimų, kuriuose atskirtos dvi, generacijos ir ištraukimo įtampos. Šiuo atveju keičiant generacijos įtampos vertes, praėjus 0,3 μ s po sužadavimo buvo įjungiamą efektinė ištraukimo įtampa $U_{išt}^{eff} = -1.47V$. Matavimo rezultatai pateikti 9 paveiksle. Taip pat atlikti ir analogiški matavimai, kuomet krūvininkai generuojami nuliniame lauke ($U_{gen}^{eff} = 0V$) ir keičiamos ištraukimo įtampos vertės (kinetikos paveiksle nepavaizduotos). Svarbu paminėti, kad dėl aktyvios terpės energinių juostų išlinkimo ties sandūra su elektrodais (detaliau aptarta 3.7 skyriuje) užtikrinti tolygią vidinio lauko kompensaciją išoriniu lauku praktiškai neįmanoma, tačiau efektinė lauko vertė šiuo atveju buvo tokia maža, kad paprastumo dėlei laikoma nuline. Tai patvirtina faktas, kad fotoatsakas į šviesos impulsą nuliniame lauke nefiksuoja. Šiuose matavimuose 0,3 μ s vėlinimo trukmė buvo sąlygota fotodetektoriaus ir generatoriaus sistemos atsako į lazerio impulsą spartos. Nors dalis krūvininkų per šį laiką ir

surekombinuoja, tačiau laikinė skyra buvo pakankama, kad išryškėtų ištraukto krūvio priklausomybės nuo generacijos ir ištraukimo įtampų.



9 pav. Nestacionariosios fotosrovės kinetikos išmatuotos 300ns uždelsto ištraukimo lauko režime prie skirtingų generacijos įtampų. Intarpe pavaizduota ištraukto krūvio priklausomybės nuo efektinės generacijos ($U_{ist}^{eff} = -1.47V$) ir ištraukimo ($U_{gen}^{eff} = 0V$) įtampų.

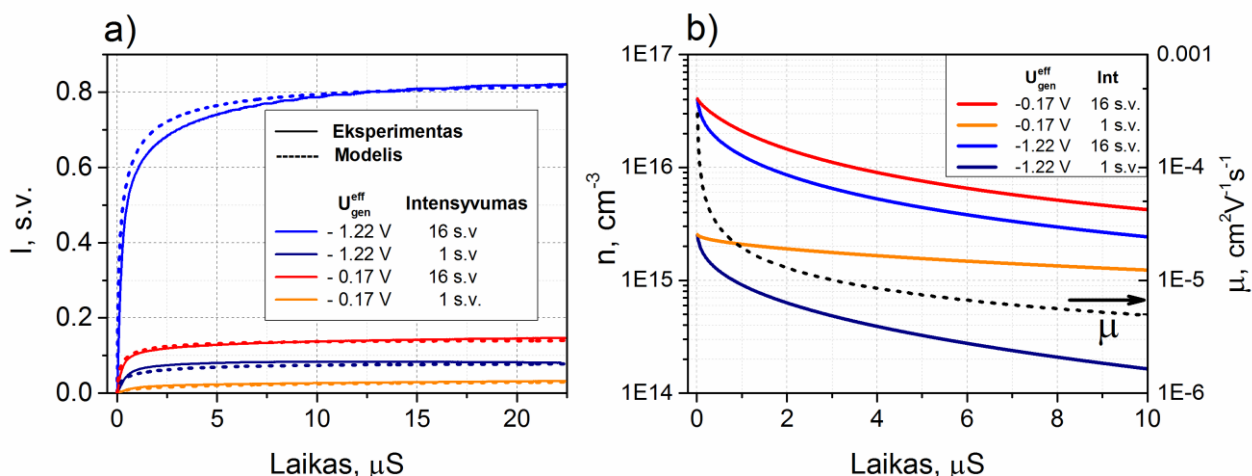
Kaip matyti 9 pav. intarpe, ištraukimo įtampos bendras ištrauktas krūvis paklaidų ribose nekinta keičiant generacijos įtampą, tuo tarpu nuo ištraukimo įtampos priklauso smarkiai. Tai leidžia daryti svarbią išvadą, kad krūvininkų generacijai nereikalinga elektrinio lauko pagalba ir atitinkamai sugeneruotų krūvininkų skaičius nepriklauso nuo generacijos įtampos. Tuo remiantis galima įvertinti kuri dalis krūvininkų yra ištraukiama prie tam tikro lauko. Laikant, kad per $5\mu s$ su $U_{ist}^{eff} = -1.47V$ ištraukimo įtampa ištraukiami 100% krūvininkų, tuo atveju, kai išorinės įtampos nėra, vidinis laukas ($U_{ist}^{eff} = U_{vid} = -0.47V$) ištraukia nedaugiau, kaip ~30% generuotų krūvininkų. Tai darsyk patvirtina, kad silpname lauke pradinėmis mikrosekundėmis rekombinacija, o ne krūvininkų ištraukimas nulemia fotosrovės gesimą.

3.2 Modeliavimo rezultatai

Verta atkreipti dėmesį, kad 8 pav. pavaizduotų fotosrovių gesimas ilgesniuose laikuose ($>2\mu s$) yra ženkliai sulėtėjęs. Įdomu tai, kad „ilga uodega“ pasireiškia nepriklausomai nuo išorinio lauko

stiprumo ar sugeneruotų krūvininkų skaičiaus, kas suponuoja, kad jos atsiradimas nėra sąlygotas nei krūvininkų ištraukimo, nei jų rekombinacijos spartos kitimo. Kadangi fotosrovę iš esmės nusako $n(t)$ ir $\mu(t)$ sandauga, vienas iš galimų gesimo spartos sumažėjimo paaiškinimų galėtų būti judrio mažėjimas dėl elektriniame lauke dreifuojančių krūvininkų pagavimo gaudyklėse.

Siekiant atskirti $n(t)$ ir $\mu(t)$ įtaką fotosrovės dinamikai buvo skaitmeniškai modeliuojami (pagal 2.3 skyriuje aprašytą modelį) keturi integruotos fotosrovės eksperimentai esant dviems skirtingoms efektinės įtampos ir žadinimo intensyvumo vertėms.



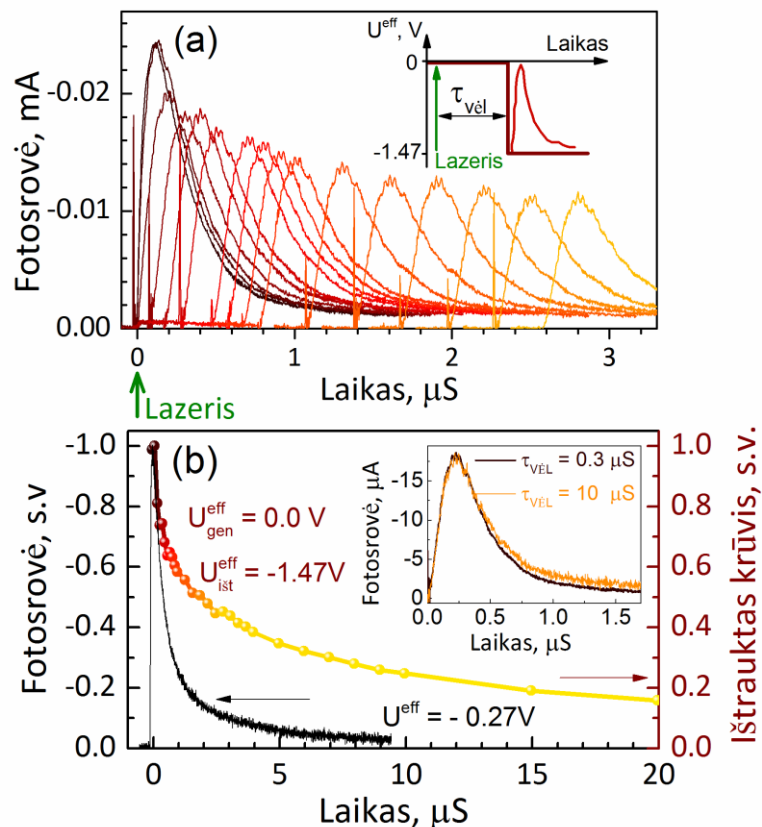
10 pav. Integruotos fotosrovės prie skirtingų efektinės generacijos įtampų $U_{\text{GEN}}^{\text{eff}}$ a) ir krūvininkų tankio bei judrio kinetikos b)

Nepaisant modelio supaprastinimui darytų prielaidų, sumodeliuotos fotosrovės gan tiksliai atkartojo eksperimentinius duomenis (10 pav. a). Optimalios laisvųjų parametų vertės su kuriomis gauti pateikti grafikai: $\mu_0 = 6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$; $\alpha = 0.6$; $\gamma = 2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$; $n_0 = 2.55 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Modelio pagalba buvo atskirtos krūvininkų tankio ir judrio dinamikos. Nagrinėjant krūvininkų tankį, gauti rezultatai darsyk patvirtino, kad bimolekulinė rekombinacija, o ne krūvininkų ištraukimas yra pagrindinis faktorius lemiantis $n(t)$ mažėjimą pirmosiomis mikrosekunėmis po sužadavimo (grafike šis rezultatas nepavaizduotas). Tuo tarpu judrio dinamikos analizė atskleidė (10b pav.), kad per pirmąsias 5 μs krūvininkų judris sumažėja ~ 7 kartus daugiau nei krūvininkų tankis, net tuo atveju, kai pradinio krūvininkų tankio ir ištraukimo įtampos vertės yra didžiausios (šviesiai mėlyna linija), t.y. kai $n(t)$ gesimo sparta yra didžiausia. Negana to esant silpnam ištraukimo laukui ir mažam krūvininkų tankiui santykis tarp $\mu(t)$ ir $n(t)$ kritimų per tą patį laiko tarpą pasiekia net 70. Tai leidžia

daryti svarbią išvadą, kad būtent krūvininkų lokalizacija gaudyklėse ir atitinkamai judrio, o ne krūvininkų tankio, mažėjimas yra dominuojantis faktorius nulemiantis fotosrovės kinetiką.

3.3 Uždelstojo ištraukimo lauko matavimai



11 pav. a) Fotosrovių kinetikų priklausomybė nuo ištraukimo lauko vėlinimo trukmės. Intarpe pavaizduota TDCF matavimų principinė schema. b) Sunormuota nestacionarioji fotosrovės kinetika prie $-0,27V$ efektinės įtampos (juoda linija), suintegruotos fotosrovių, gautų TDCF matavimais, vertės (geltonai-raudona linija). Intarpe pavaizduotos fotosrovių kinetikos prie skirtingų vėlinimo trukmės t_{vel} verčių.

Atsižvelgiant į modeliavimo rezultatus toliau buvo detalčiau nagrinėjama krūvininkų judrio dinamika. Tuo tikslu buvo atlikti nestacionariosios fotosrovės matavimai uždelstojo ištraukimo lauko (TDCF) režime. 11a pav. pavaizduotos išmatuotos fotosrovių kinetikos, kuomet efektinė generacijos įtampos vertė lygi nuliui ($U_{gen}^{eff} = 0V$). Šiuo atveju bandinys buvo optiškai žadinamas laiko momentu $t = 0\mu s$, tuo tarpu ištraukimo įtampa $U_{ist}^{eff} = -1,47V$ įjungiamą skirtingais laiko mometais, keičiant vėlinimo trukmę. Eksperimento principinė schema pavaizduota 11a paveikslo intarpe. Šiuose matavimuose

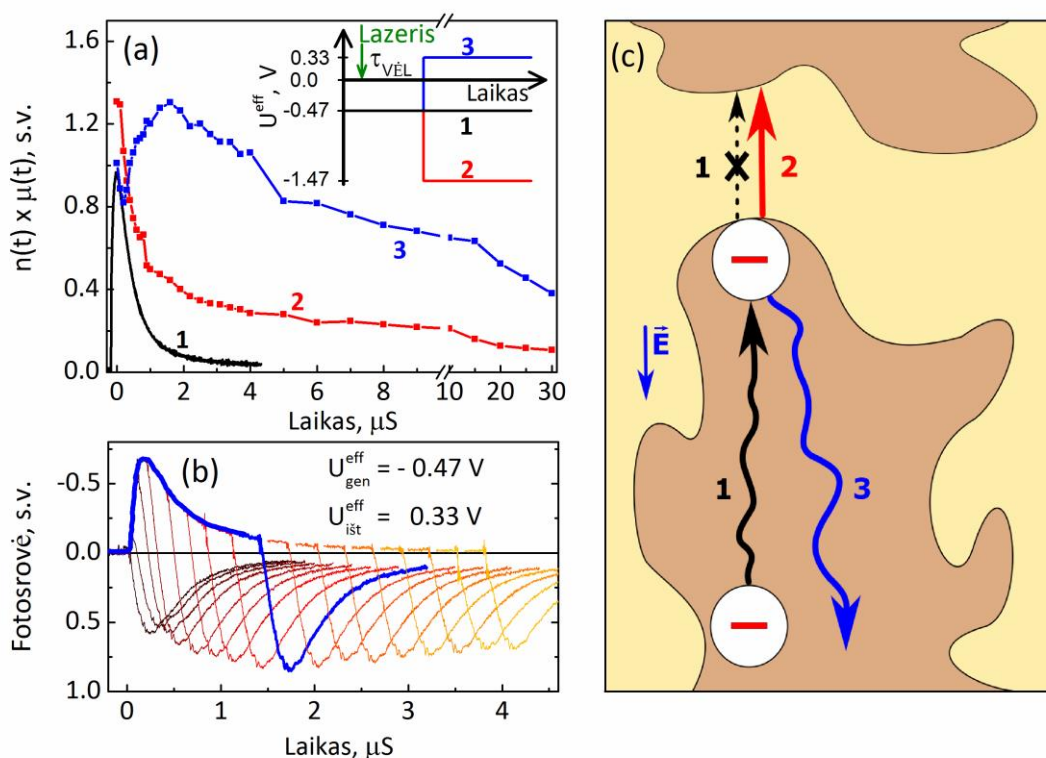
ilgiausia trukmė tarp žadinimo ir ištraukimo įtampos įjungimo buvo $30\mu\text{s}$, tuo tarpu anksčiausiai ištraukimo įtampa buvo įjungama dar prieš sužadimą ($t = -0.23\mu\text{s}$).

Nenuostabu, kad fotosrovės maksimali vertė ilgėjant dėslos trukmei mažėja (11a pav.). Tai gali būti siejama su trimis procesais: a) krūvininkų tankio mažėjimo dėl rekombinavusių ir išdifundavusių iš bandinio krūvininkų; b) krūvininkų judrio sumažėjimo krūvininkams relaksuojant pagal būsenų tankio pasiskirstymą į žemesnės energijos būsenas ar lokalizacijos *energinėse* gaudyklėse; c) krūvininkų judrio sumažėjimo daliai jų pakliuvus į vieno tipo izoliuoto domeno suformuotas aklavietes, t.y. užstrigimo *erdvinėse* gaudyklėse. 11b pav. intarpe pavaizduotos sunormuotos fotosrovių kinetikos, kai ištraukimo lauko vėlinimo trukmės buvo $\tau_{\text{vėl}} = 0,3\mu\text{s}$ ir $\tau_{\text{vėl}} = 10\mu\text{s}$. Paklaidų ribose šios dvi kinetikos sutampa, kas leidžia teigti, kad krūvininkų judris, tuo atveju kai elektrinis laukas bandinyje lygus nuliui, nekinta (priešingu atveju velėsnioji fotosrovės kinetika būtų lėtesnė). Tai neturėtų stebinti žinant, kad krūvininkų relaksacija pagal būsenų tankio pasiskirstymą dažniausiai įvyksta sub-mikrosekundinėje laiko skalėje^{21,24,37,39}. Taigi, suintegruotos ir sunormuotos fotosrovių vertės, pavaizduotos gradientine raudonai-geltona linija 11b paveikslėlyje, atspindi krūvininkų kiekį, kurį efektinė ištraukimo įtampa gali ištraukti esant atitinkamai vėlinimo trukmei, t.y. krūvininkus, kurie per vėlinimo trukmę nesurekombinavo, neišdifundavo ir nebuvo lokalizuoti erdvinėse gaudyklėse.

Juoda linija 11b paveiksle pavaizduota nestacionarioji fotosrovė, kuomet bandinys buvo žadinimas to paties intensyvumo šviesa, esant pastoviai žemai efektinei įtampai $U^{\text{eff}} = -0.27\text{V}$. Remiantis 9pav. intarpu (pažymėta punktyrinėmis linijom) toks laukas ištraukia nedaugiau nei 40% sugeneruotų krūvininkų (darant prielaidą, kad -1.47V ištraukia 100%). Taigi silpname lauke krūvininkų ištraukimas gali nulemti tik mažą dalį fotosrovės gėsimu. Tą patvirtina ir tai, kad nestacionarioji fotosrovė po $\sim 10\mu\text{s}$ pasiekia nulį (juoda linija 11b pav.), tuo tarpu TDCF matavimuose matyti (gradientinė linija), kad bandinyje $\sim 10\mu\text{s}$ po žadinimo vis dar yra apčiuopiamas kiekis krūvininkų. Kadangi TDCF matavimai buvo atliekami kompensuotame vidiniame lauke, kuomet ištraukimas nevyksta, jie atspindi viršutinę rekombinacijos spartos ribą, todėl nestacionariosios fotosrovės eksperimente surekombinavusių krūvininkų kiekis atitinkamai bus mažesnis, nes dalis krūvininkų bus ištraukiami. Tai darsyk patvirtina, kaip ir aptarti modeliavimo rezultatai, kad fotosrovės gėsimas silpname lauke tik iš dalies yra nulemtas rekombinacijos ir ištraukimo. Tai leidžia daryti prielaidą, kad silpname lauke, ženkli dalis krūvininkų yra pagaunami gaudyklėse kelių mikrosekundžių laiko skalėje. Kitą vertus, lėtas ištrauktų krūvininkų kiekio mažėjimas TDCF matavimuose (gradientinė linija 11b pav.) imponuoja, kad krūvininkų pagavimas gaudyklėse yra nežymus. Svarbu atkreipti dėmesį, kad priešingai, nei nestacionariosios fotosrovės matavimuose silpname lauke, TDCF matavimuose generacijos laukas buvo lygus nuliui. Intuityvus ir paprasčiausias paaiškinimas būtų,

kad 5 kartus stipresnis laukas TDCF matavimuose geba išlaisvinti gaudyklėse užstrigusius krūvininkus. Tačiau tai taip pat galėtų būt aiškinama, teigiant, kad kompensavus vidinį lauką krūvininkai iki įjungiant ištraukimo įtampą juda atsitiktinėmis kryptimis dėl difuzijos ir judėjimas nėra ribojamas erdviškai, tuo tarpu dreifuodami kryptingai silpname lauke pasiekia aklavietes tūrinėje heterosandūroje, t.y. įstringa erdvinėse gaudyklėse. Pastarasis scenarijus atitiktų gautus rezultatus mažos molekulės/dielektrikas mišinyje, aptartus įžangoje, kuomet buvo pademonstruotas krūvininkų judrio mažėjimas didėjant elektrinio lauko stipriui^{15,16}. Svarbu atkreipti dėmesį, kad krūvininkų judėjimas silpname lauke yra itin svarbus prietaiso efektyvumui, žinant, kad saulės celės efektyviausio veikimo įtampa yra visada mažesnė už atviros grandinės įtampą.

3.4 Gaudyklių tipo nustatymas



12 pav. a) Krūvininkų judrio ir tankio sandaugos kinetikos prie trijų skirtingų ištraukimo įtampų verčių. Intarpe schematiškai pavaizduotos matavimų sąlygos. b) Fotosrovių kinetikų priklausomybė nuo ištraukimo vėlinimo trukmės prie $U_{\text{gen}}^{\text{eff}} = -0.47 \text{ V}$ ir $U_{\text{išt}}^{\text{eff}} = 0.33 \text{ V}$ įtampų verčių. Mėlyna linija žymi vieną iš fotosrovių. c) Gautų rezultatų interpretacija (paaiškinimai tekste)

Siekiant patvirtinti arba paneigti iškeltą erdvinių gaudyklių hipotezę tirtoje polimeras-polimeras tipo saulės celėje buvo panaudotas modifikuotas TDCF matavimo režimas. Šiuo atveju efektinė generacijos įtampa buvo lygi vidinei bandinio įtampai ($U_{gen}^{eff} = -0.47V$; išorinis laukas nepridėtas) ir praėjus atitinkamam laiko tarpui τ_{vel} pridedamos skirtingos efektinės ištraukimo įtampos: a) sutampanti su generacijos įtampa (išsigimęs TDCF atvejis); b) pakelta iki $U_{ist}^{eff} = -1.47V$; c) apgėžta $U_{gen}^{eff} = 0.33V$. Matavimų režimai atitinkamai schematiškai pavaizduoti 12a paveikslo intarpe. Tame pačiame paveiksle pavaizduoti ir matavimų rezultatai. Priešingai nei 11 pav. čia pateikiamos fotosrovių $j(t)$, gautų įjungus ištraukimo įtampą, maksimumų vertės, padalintos iš atitinkamos elektrinio lauko vertės, siekiant gauti krūvininkų tankio ir judrio sandaugą (remiantis $j(t) = n(t)\mu(t)Ee$ išraiška). Nors dėl bandinio talpos ($\sim 1,5nF$) fotosrovės maksimumas pasiekiamas $\sim 250nS$ po ištraukimo įtampos įjungimo, tačiau ši trukmė yra nežymi lyginant su krūvininkų tankio mažėjimo sparta ir galima laikyti, kad $n(t) U_{ist}^{eff}$ įjungimo ir fotosrovės maksimumo metu sutampa. Kadangi dėl vienodų generacijos sąlygų (šviesos intensyvumo, generacijos įtampos) pradinis sugeneruotų krūvininkų skaičius buvo identiškas visais atvejais, o krūvininkų relaksacija yra nesvarbi nagrinėjamoje mikrosekundinėje laiko skalėje (žiūrėti 11b pav. intarpą), galima teigti, kad skirtumas tarp $n(t)$ ir $\mu(t)$ sandaugų skirtinguose matavimo režimuose, atspindi tik skirtingą krūvininkų judrio vertę skirtingais atvejais.

Juoda linija (12a pav.) vaizduoja $n(t)\mu(t)$ dinamiką prie pastovios U^{eff} įtampos, tuo tarpu raudona linija atveji, kuomet efektinė ištraukimo įtampa buvo beveik tris kartus stipresnė už generacijos. Pridėtas stiprus ištraukimo laukas, tuo atveju jei krūvininkai nebūtų sukritę į gaudykles, jokio papildomo krūvio neturėtų ištraukti fotosrovei pastoviam lauke pasiekus nulį. Tačiau matome, kad lauko išaugimo dėka išlaisvinamas apčiuopiamas kiekis užstrigusių krūvininkų, ką vaizdžiai simbolizuoja raudonos linijos buvimas virš juodosios 12a pav. Ši papildoma, lauko aktyvuota komponentė, yra suderinama su daryta prielaida dėl erdvinėse gaudyklėse užstrigusių krūvininkų, matomai galinių jose išbūti dešimtis mikrosekundžių.

Remiantis hipoteze, kad kryptingai elektriniame lauke dreifuojantys krūvininkai įstringa aklavietėse, natūralu būtų tikėtis, kad apsukus elektrinio lauko kryptį krūvininkai iš tokių gaudyklių būtų nesunkiai išlaisvinami ir vidutinis krūvininkų judris ženkliai išaugtų. 12b paveiksle pavaizduotos nestacionariosios fotosrovės gautos skirtingais laiko momentais pridėjus priešingos krypties ištraukimo lauką. Stora mėlyna linija indikuoja vieną iš fotosrovių. Kaip matyti, lauko apgėžimo pasekoje fotosrovės amplitudė ženkliai išauga, nors ir absoliuti efektinė ištraukimo įtampos vertė buvo mažesnė nei generacijos. Šis išaugimas yra ypatingai ženklus vėlesniuose ištraukimo laikuose. Mėlyna linija 12a paveiksle iš esmės nurodo išlaisvintų krūvininkų kiekio priklausomybę nuo

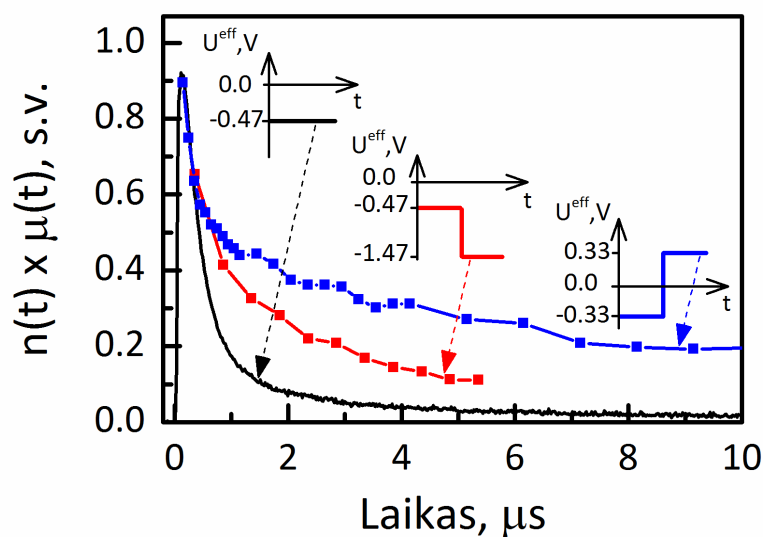
ištraukimo vėlinimo trukmės. Svarbu atkreipti dėmesį, kad ištrauktas krūvininkų kiekis mažėja labai lėtai. Negana to, šis kiekis pirmosiomis mikrosekundėmis auga, t.y. būtent tą laiko tarpą, kuriuo fotosrovės gėsimas nuolatiniam lauke (juoda linija) buvo aiškinamas dalies krūvininkų pagavimu erdvinėse gaudyklėse. Šis rezultatas patvirtina erdviųjų gaudyklų buvimą tirtame bandinyje.

Lyginant 12a paveikslė pavaizduotas juodą ir mėlyną kreives (padaugintas iš atitinkamo elektrinio lauko) buvo įvertinta, kad per 2 μ s net apie 30% krūvininkų yra prarandami erdvinėse gaudyklėse. Šis skaičius puikiai sutampa nestacionarios sugerties spektroskopijos nustatytais ~35% krūvininkų, kurie tokioje pačioje TQ1:N2200 tūrinėje heterosandūroje surekombinuoja su savo geminaline pora⁴⁰. Svarbu paminėti, kad įstrigimas erdvinėse gaudyklėse savaime nėra fotogeneruotų krūvininkų praradimo priežastis. Krūvininkai prarandami dėl rekombinacijos, kuomet erdviųjų gaudyklų ribojami nesugeba atitolti nuo savo geminalinės poros. Tuo pačiu erdvinis pagavimas, vykstantis ilgesnėse laiko ir erdvės skalėse, sąlygos krūvininkų praradimą jau ne dėl geminalinės, o bimolekulinės rekombinacijos.

12c paveiksle pateikta TDCF matavimų rezultatų vaizdinė interpretacija. Dalis krūvininkų, dreifuojant elektrinio lauko kryptimi, pasiekia atitinkamo domeno kraštą (1 procesas) ir sustoja. Retsykiais jie gali įveikti susidariusį barjerą tuneliuodami ir dreifuoti toliau link atitinkamo elektrodo, kas nulemia silpną ir lėtą fotosrovės kinetikos komponentę, anksčiau aptartą “ilgą uodegą”, matomą pastoviam elektriniame lauke. Tokį procesą (2) palengvina stiprus ištraukimo laukas. Krūvininkų įstrigimas gaudyklėse, kuomet iš vienos pusės judėjimas ribojamas nesusisiekiančiais domenais, o difuzijai iš aklavietės priešinasi elektrinis laukas, sukuria sąlyginai palankias sąlygas (daugiausiai geminalinei) rekombinacijai. Stipri geminalinė rekombinacija taip pat paaiškintų ir prastą užpildos faktorių (žiūrėti 4pav. intarpą), aptariamuose bandiniuose. Pridėjus priešingos krypties lauką, krūvininkai yra nesunkiai išlaisvinami ir pradeda dreifuoti priešinga kryptimi (3 procesas).

Nors ns - μ s laiko skalė nagrinėjama 12 paveiksle gali atrodyti ilga lyginant su ps-ns laiko skalėmis, tradiciškai priskiriamoms geminalinei rekombinacijai, tačiau įprasta geminalinė rekombinacija yra siejama su krūvininkais, kurie neištrūksta iš CT eksitono būsenos, t.y. elektrono-skyklės poros turinčios aukštą banginių funkcijų sanklotą. Šiuo atveju stebimi krūvininkai, kuriems pavyksta ištrūkti iš CT eksitono būsenos, tačiau vėliau būna pagaunami. Kai šios krūvininkų poros vėl suformuoja (CT) eksitoną ir surekombinuoja, rekombinacijos kinetikos išlieka tos pačios eilės, tik pasireiškia ilgesniuose laiko tarpsniuose dėl eksitono performavimo proceso. Taip pat svarbu paminėti, kad ns – μ s laiko skalė 12pav. sutampa su (geminalinės) rekombinacijos laiko skale stebima analogiškoje sistemoje minėtame darbe⁴⁰.

3.5 Morfologijos įtaka erdvinėms gaudyklėms



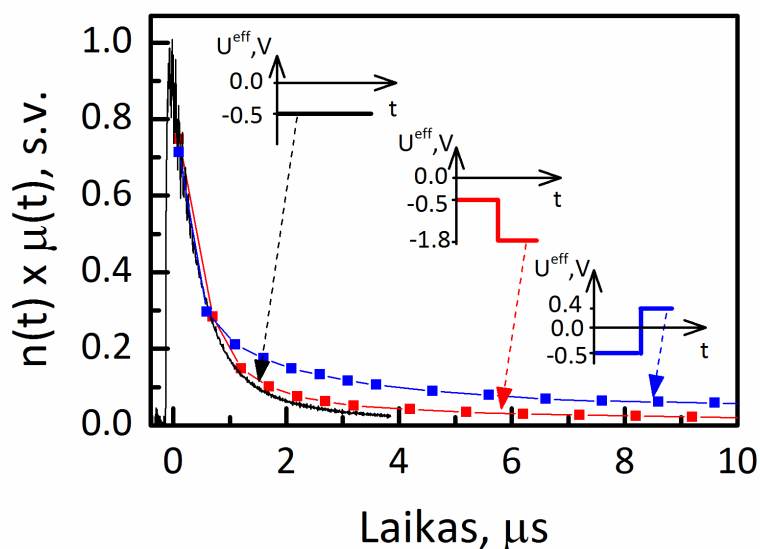
13 pav. Krūvininkų judrio ir tankio sandaugos kinetikos prie trijų skirtingų ištraukimo įtampos verčių pakaitintame bandinyje. Intarpuose schematiškai pavaizduotos matavimų sąlygos.

Remiantis pasiūlyta interpretacija krūvininkų lokalizacija erdvinėse gaudyklėse turėtų labai priklausyti nuo bandinio morfologijos. Todėl buvo atlikti analogiški matavimai pakaitintame bandinyje. Įprastos ir laidžiosios (ang. *conductive-AFM*) atominių jėgų mikroskopijos tyrimai parodė, kad TQ1:N2200 sistemos pakaitinimas padidina polimerinių grandinių tarpusavio persipynimą ir pagerina domenų perkoliaciją⁴¹. Taip pat pakaitinus TQ1:N2200 bandinį, jo efektyvumas beveik padvigubėja ir siekia 3,15% (4 pav). TDCF matavimų rezultatai pavaizduoti 13 paveiksle. Įdomu tai, kad skirtingos kreivių viršūnių vertės fiksuotos nekaitintame bandinyje (12a pav.), šiuo atveju paklaidų ribose sutapo. Kas indikuoja, jog krūvininkų erdvinis ribojimas mažuose atstumuose ir su juo siejama geminalinė rekombinacija ženkliai sumažėjo. Tai paaiškina nesuprastą geminalinės rekombinacijos sumažėjimą nuo 35% iki 7%, tuo pačiu krūvininkų judėjimo ilgais atstumais pokyčio nebuvimą, pakaitinus bandinį⁴⁰. Veikiausiai bandinio kaitinimas, kuomet polimerams suteikiama pakankamai energijos palankiau persiorientuoti, sumažina erdviųjų gaudyklių, neleidžiančių krūvininkams atitrūkti pakankamai toli nuo savo geminalinės poros, kiekį. Žinant, kad geminalinei rekombinacijai reikalingi nanometriniai atstumai, aklavietės, kuriose pagaunami krūvininkai, galėtų būti siejamos su polimerų grandinės galais.

Ilgesniuose ištraukimo vėlinimo laikuose, (mėlyna) kreivė 13a pav., vaizduojanti ištraukimą priešingos krypties lauku, yra virš (raudonos) kreivės, vaizduojančios to paties poliariškumo

generacijos ir ištraukimo laukus. Verta pakartoti, kad šie rezultatai buvo gauti išelminuojant tamsinių srovių indėlį, tad šis skirtumas negali būti aiškinamas skirtingu tiesiogine ir užtvarine kryptimi injektuojamos srovės indėliu. Veikiau, šis rezultatas nurodo, kad nemaža dalis krūvininkų gali ilgai išsilaikyti aktyvioje terpėje užstrigus gaudyklėse. Tai leidžia teigti, kad net ir po kaitinimo erdvinės gaudyklės vaidina svarbų vaidmenį krūvininkų judėjimui polimerų tūrinėje heterosandūroje. Kaip minėta anksčiau, ilgai ($> \sim 2 \mu\text{s}$) išgyvenę krūvininkai turi daug didesnę tikimybę surekombinuoti bimolekuliškai, nei su savo geminaline pora. Nors ir bimolekulinės rekombinacijos sparta abiem atvejais yra panaši (remiantis tuo, kad judris yra iš esmės vienodas), daugiau krūvininkų surekombinuos bimolekuliškai nekaitintame bandinyje, dėl stipresnio erdvinio ribojimo ir tikėtina didesnio erdvinų gaudyklių tankio. Taip pat atsižvelgus ir į geminalinės rekombinacijos nuostolius aptartus anksčiau, nesunkiai galima suprasti beveik dvigubai išaugusį galios konversijos efektyvumą kaitintame bandinyje.

3.6 Fulerenas/polimeras tūrinė heterosandūra



14 pav. Krūvininkų judrio ir tankio sandaugos kinetikos prie trijų skirtingų ištraukimo įtampos verčių fulerenas/polimeras bandinyje. Intarpuose schematiškai pavaizduotos matavimų sąlygos.

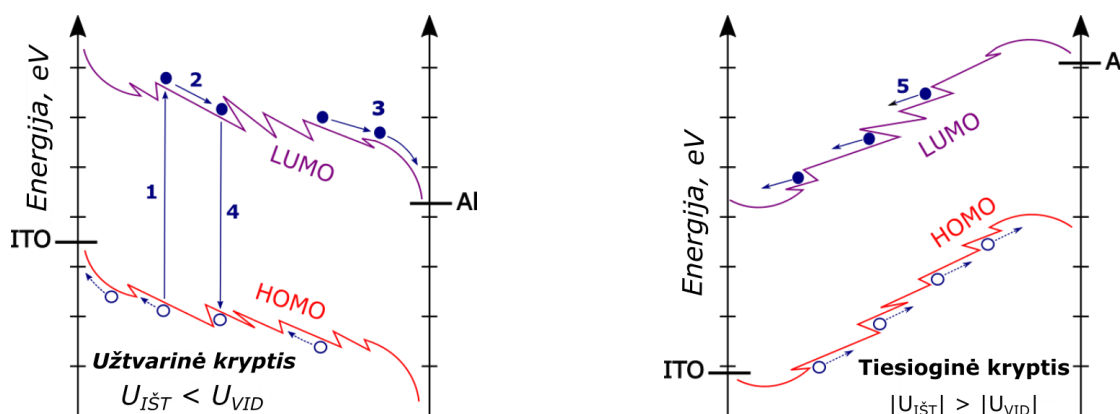
Kadangi iki šiol erdvinės gaudyklės buvo įvardijamos tik kaip specifinės polimeras-polimeras tipo tūrinės heterosandūros savybės, analogiški tyrimai buvo atlikti ir su bandiniais, kurių aktyviają terpę sudarė ta pati donorinė medžiaga TQ1 sumaišyta (masės santykiu 1:2,5) su PC₇₁BM akceptoriumi. Šiuose bandiniuose skirtumas tarp nestacionariosios fotosrovės nuostaviame elektriniame lauke ir krūvininkų koncentracijos kitimo, išmatuotu TDCF metodu buvo labai nežymus (14 pav.). Nepaisant

to, priešingo poliariškumo įtampos ištrauktų krūvininkų kiekis, buvo šiek tiek didesnis nei to paties poliariškumo stipresnės įtampos, kas indikuoja, kad krūvininkų judėjimo erdvinis ribojimas pasireiškia ir šioje sistemoje. Tačiau šis reiškinys pasireiškia žymiai silpniau nei nekaitintoje ar net pakaitintoje TQ1/N2200 sistemoje. Ko, kaip ir aptarta įžangoje, buvo galima tikėtis iš polimero ir mažos molekulės sistemos. Taip pat mažas erdvinių gaudyklių kiekis neturėtų stebinti atsižvelgiant ir į bandinio stochiometrija. Kitąvertus, kituose darbuose⁴² buvo parodyta, kad elektronų dreifo sparta stipriai sumažėja mažinant PC₇₁BM stochiometrinį santykį bandinyje žemiau ~50% (pagal svorį), kas galėtų būti siejama ir su erdvinių gaudyklių susidarymu pavieniuose fullerenuose.

3.7 Polimeras - metalas sandūra

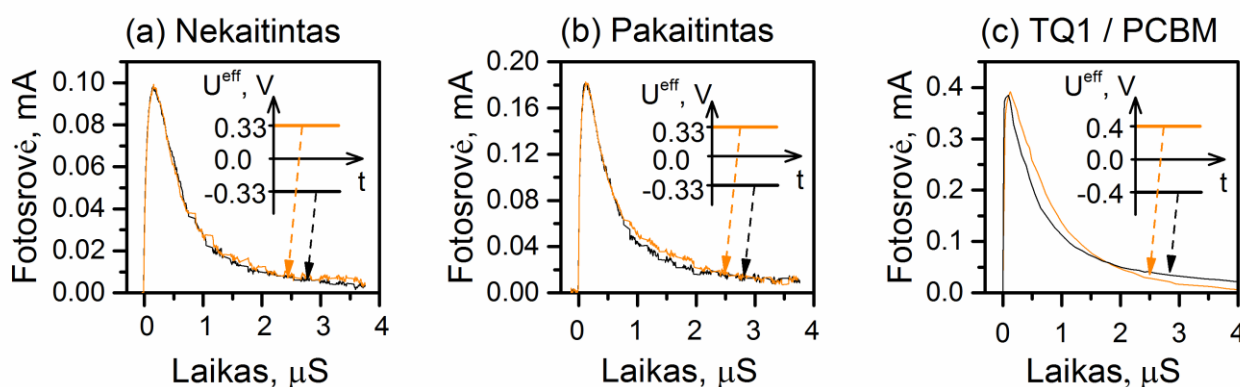
Krūvininkų ekstrakcijoje iš aktyvaus saulės celės sluoksniu į metalinius elektrodus labai svarbų vaidmenį atlieka šių dviejų medžiagų sandūra. Tuo tikslu efektinges terpės, sudarytos iš dviejų polimerų mišinio, HOMO/LUMO lygmenis turi būti suderinti su metalų Fermi lygmenimis tokiu būdu, kad dreifuojantiems krūvininkams nesudarytų papildomi barjerai pereinant į metalinius kontaktus. Tačiau yra žinoma, kad puslaidininkinio polimero ir metalo sandūra priverčia HOMO/LUMO lygmenis užlinkti artimoje kontaktams aplinkoje^{43,44}, taip atitinkamomis sąlygomis sufomuojant papildomus barjerus ar gaudykles krūvininkams. Tokio juostų užlinkimo priežastys gali būti siejamos su keliais mechanizmais: Šotkio barjero susidarymas, dėl skirtingų elektronų išlaisvinimo darbo⁴⁴, terminės krūvininkų difuzijos iš elektrodų^{45,46}, šalutinių krūvininkų akumuliacijos⁴⁷ ir kiekvieno iš jų indėlis gali kisti priklausomai nuo sąlygų.

Įprastai juostų užlinkimas nėra simetriškas ir gali paveikti krūvininkų ištraukimą skirtingai, priklausomai nuo tekančios srovės krypties. Pavyzdžiui, kaip schematiškai parodyta 15pav., elektronai gali būti lengvai ištraukiami per Al kontaktą užtvarinės krypties lauko atveju, tačiau susidurti su papildomu barjeru ties ITO kontaktu, jiems tekant tiesiogine kryptimi. Taigi skirtingų kryptių fotosrovių lyginimas ir jų nagrinėjimas neįskaičius juostų išlinkimo efekto įtakos, gali privesti prie klaidingo erdvinio ribojimo prigimties identifikavimo.



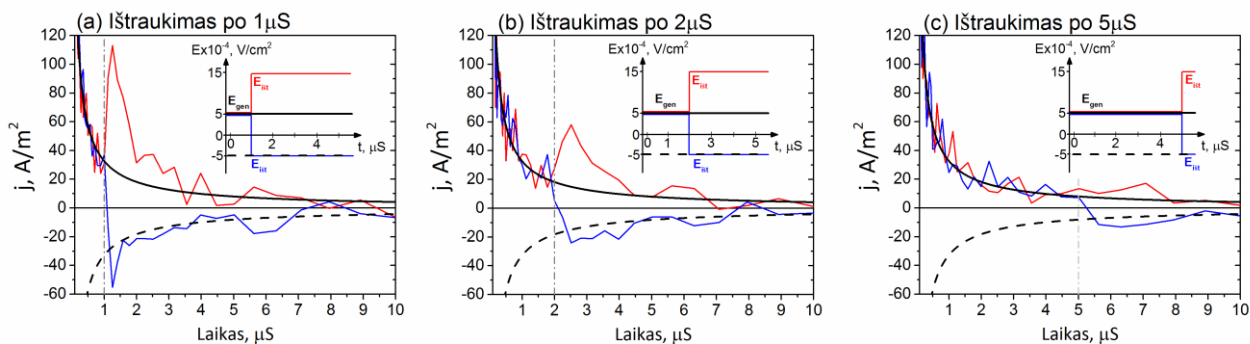
15 pav. Principinė energijos lygmenų schema efektinei polimerų mišinio terpei ir metaliniams kontaktams užtvarinės ir tiesioginės krypties atvejais. Po sužadavimo (1) krūvininkai pradeda dreifuoti elektriniame lauke ir įkrenta į erdvines gaudyklės (2) arba ištraukiami iš bandinio (3). Įstrigę gaudyklėse krūvininkai gali rekombinuoti (4). Apsukus vidinio lauko kryptį krūvininkai lengvai išlaisvinami iš gaudyklių (5).

Siekiant išsiaiškinti juostų užlinkimo efekto įtaką krūvininkų ištraukimui nagrinėtose saulės celėse buvo palygintos nestacionariosios fotosrovės kinetikos prie to paties stiprumo, bet priešingo poliariškumo efektinės įtampos verčių. Kadangi juostų užlinkimas nėra simetrinis, atsiradęs papildomas barjeras tekant srovei viena iš kryptių atsispindėtų lėtesnėje fotosrovės kinetikoje. Tačiau kaip matyti 16 pav. visuose tirtuose bandiniuose fotosrovių kinetikos buvo beveik identiškos, nepriklausomai nuo ištraukimo krypties. Tai leidžia daryti išvadą, kad juostų užlinkimo efektas yra labai nežymus ir negali TDCF matavimais gautų rezultatų priežastimi.



16 pav. Nestacionariosios fotosrovės kinetikos prie to paties dydžio, bet priešingo poliariškumo efektinės įtampos verčių nakaitintame ir pakaitintame (a ir b atitinkamai) TQ1/N2200 bei TQ1/PCBM (c) bandiniuose

3.8 Diagonalinė netvarka



17 pav. Modeliuotos fotosrovės kinetikos prie pastovaus $E = 5 \times 10^{-4} \text{ V/cm}^2$ elektrinio lauko (juodos linijos) ir įjungus ištraukimo laukus $E = 15 \times 10^{-4} \text{ V/cm}^2$ (raudonos linijos) ir $E = -5 \times 10^{-4} \text{ V/cm}^2$ (mėlynos linijos) po 1; 2 ir 5 mikrosekundžių.

Leistinos būsenos krūvininkų judėjimui tarpusavyje kryptingai susipynusiuose klasteriuose gali suformuoti diagonalinę energinę netvarką būsenų tankio pasiskirstyme, kuri veiktų kaip „energinės aklavietės“. Krūvininkai galėtų nesudėtingai šokuoti į energetiškai palankesnes būsenas elektrinio lauko kryptimi ir pakliūti į būseną, iš kurios iššokti į gretimais elektrinio lauko kryptimi esančią būseną būtų energiška nepalanku, kas sąlygotų krūvininko lokalizavimą ir delokalizavimą priešingo poliarizavimo lauko sąlygomis. Tai taip pat galėtų privesti prie analogiškų rezultatų TDCF matavimuose.

Siekiant patikrinti tokio scenarijaus tikimybę buvo atliekami uždelsto ištraukimo lauko matavimų Monte Carlo modeliavimai. Svarbu paminėti, kad priešingai, nei prieš tai aptartą skaitmeninį modeliavimą, jį atliko ne šio darbo autorius, o grupė iš Linšiopingo Universiteto (Švedija). Modeliuojant buvo remtasi išplėstinės Gausinės netvarkos modeliu (eGDM - ang. *extended Gaussian Disorder Model*), kuris buvo sėkmingai pritaikytas nagrinėjant krūvininkų šokavimą įvairiuose organiniuose puslaidininkiuose⁴⁸. Modelyje įskaičiuojama elektrono-skyklės rekombinacija, visos Kuloninės sąveikos, nuo elektrinio lauko ir krūvininkų tankio priklausantis judris, krūvininkų ekstrakcija ir injekcija iš kontaktų. Detalus modelio aprašymas gali būti surastas cituojamame darbe⁴⁹. Visi modelio parametrai buvo parinkti remiantis neseniai publikuotais modeliavimo rezultatais analogiškose saulės celėse, kuriuose buvo sėkmingai atkartoti krūvininkų ištraukimo rezultatai tiek ultratrupose, tiek ir ilgose laiko skalėse²⁴.

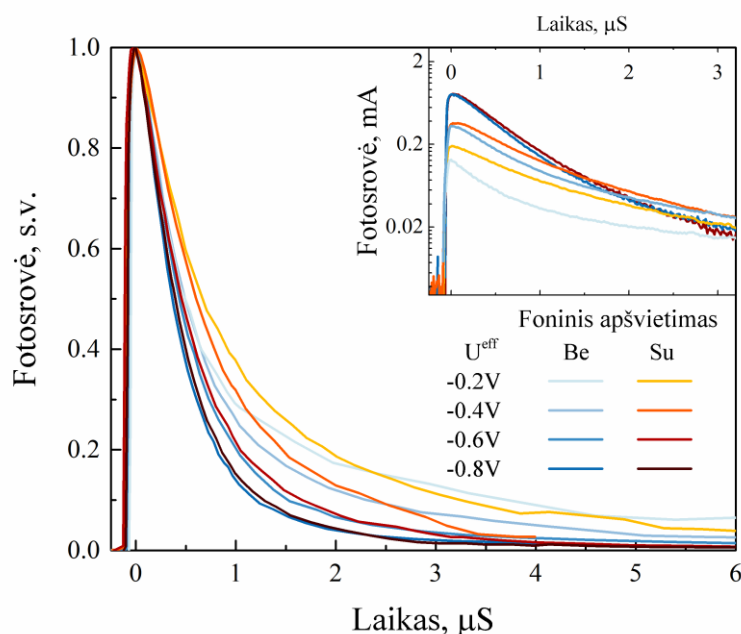
Nors dėl savo prigimties tokio modeliavimo rezultatai yra linkę būti triukšmingi, šiuo atveju jie aiškiai nesutapo su eksperimento metu gautais duomenimis (17 paveikslas). Lauko apvertimo 1-5 μs po (modeliuoto) bandinio žadinimo pasekoje nebuvo ištrauktas didesnis krūvininkų kiekis, ką

demonstruoja panašios nestacionariosios fotosrovės pastoviam lauke (juoda linija) ir fotosrovės, gautos apgrėžus ištraukimo lauką (mėlyna linija), vertės. Tai leidžia daryti išvadą, kad krūvininkų kiekis užstrigęs „energinėse aklavietėse“ yra nežymus ir diagonalinė tvarka negali paaikinti erdvinių gaudyklių prigimties.

3.9 Nuolatinės šviesos įtaka fotosrovei

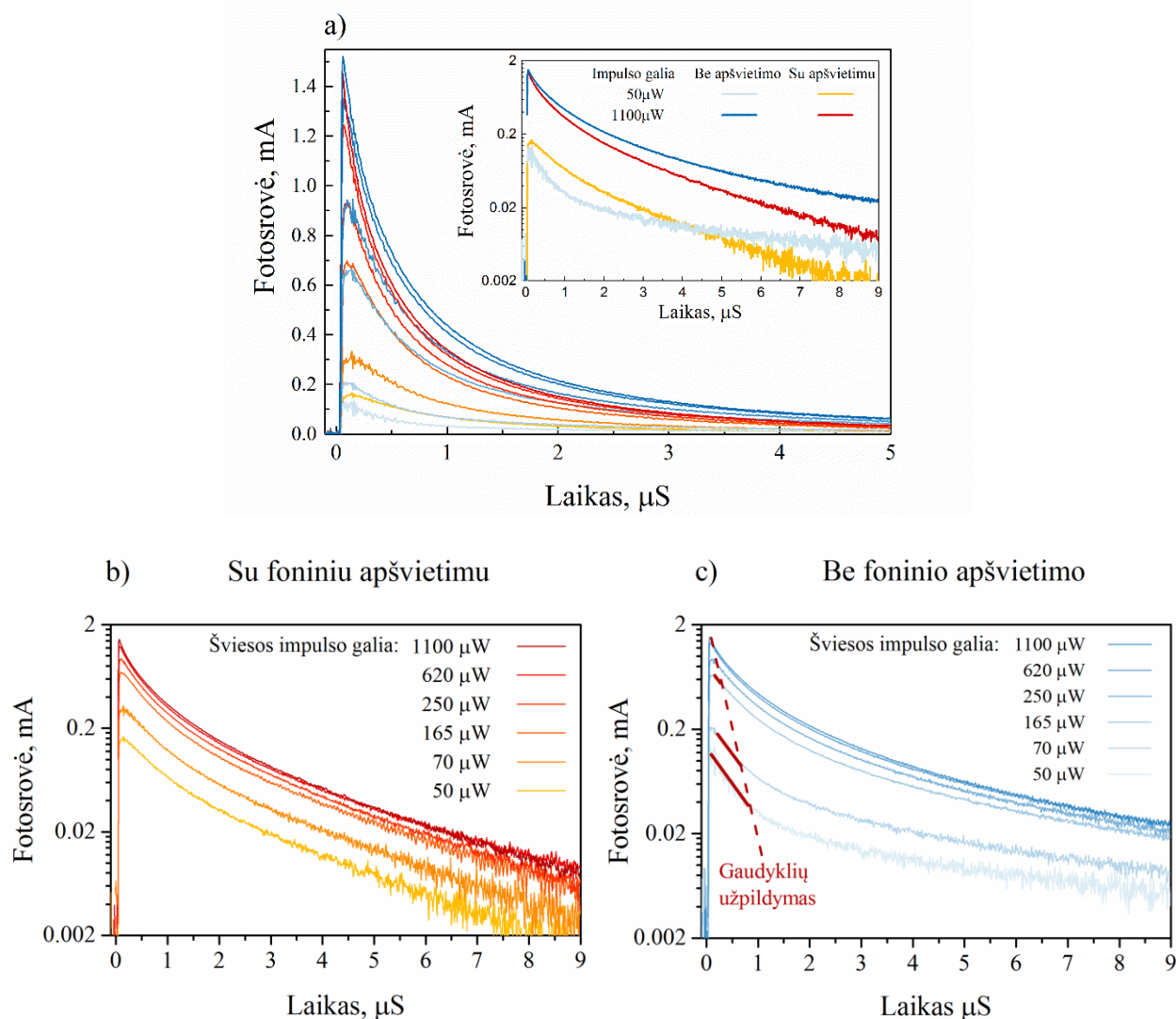
Visa lygi šiol aptarta krūvininkų dinamikos analizė nagrinėjo atvejus, kuomet fotokrūvininkai generuojami impulsiniu šviesos šaltiniu. Fotovoltainių prietaisų kontekste tokia analizė nėra pilnai korektiška, nes neatspindi realių prietaisų veikimo sąlygų. Siekiant įvertinti nuolatinės šviesos įtaką krūvininkų dinamikai buvo atlikti nestacionariosios fotosrovės matavimai TQ1:PC₇₁BM bandiniuose šviečiant vienos Saulės galingumo ($\sim 1 \text{ kw/m}^2$) nuolatiniam foniniam apšvietimui ir gauti rezultatai palyginami su gautais be foninio apšvietimo.

Prie nuolatinės apšvietos fotokrūvininkai generuojami pastoviai. Tai galėtų atsiliiepti impulsinės šviesos sąlygomis išnagrinėti krūvininkų gyvavimo trukmei bei jų dinamikai. Būtų galima tikėtis, kad nuolatos generuojami krūvininkai užpildys laisvas žemiausios energijos būsenas pagal būsenų tankio pasiskirstymą, t.y. okupuos gaudykles, ir impulsiskai generuotiems krūvininkams būtų sukurtos palankesnės sąlygos išdreifuoti iš aktyviosios terpės dėl sumažėjusios lokalizavimo žemos energijos būsenose tikimybės.



18 pav. Normuotos fotosrovių kinetikos prie skirtingų efektinės įtampos verčių, prie vienos saulės galingumo foninio apšvietimo ir be jo. Intarpe pateiktos nenormuotos kreivės logaritminėje skalėje.

Eksperimento rezultatai (18 pav.) kaip tik patvirtina tokią hipotezę. Kaip ir anksčiau aptartu TQ1:N2200 atveju, fotosrovė gęsta greičiau augant efektinės įtampos vertei dėl spartesnio krūvininko ištraukimo stipriame lauke, nepriklausomai nuo foninio apšvietimo. Įdomu tai, kad prie aukštos ($-0,8V$) efektinės įtampos kinetikos tiek šviesoje (su foniniu apšvietimu), tiek tamsoje (be foninio apšvietimo) sutampa. Tuo tarpu silpname lauke pirmąją mikrosekundę „tamsioji“ fotosrovė gęsta gerokai greičiau (18pav. intarpe). Ši papildomai atsiradusi komponentė gali būti siejama su krūvininkų pagavimu gaudyklėse, kurios „šviesos“ atveju jau būtų užpildytos nuolatinės apšvietos generuojamais krūvininkais. Stiprus elektrinis laukas delokalizuoja krūvininkus iš žemos energijos būsenų, todėl nepriklausomai nuo foninio apšvietimo, fotosrovių kinetikos sutampa.



19 pav. a) Fotosrovių kinetikų prie $U^{eff} = -0.2V$ įtampos priklausomybė nuo žadinančio lazerio impulso galingumo, prie ir be nuolatinio foninio apšvietimo; b ir c paveiksluose pateiktos lazerio impulso galingumo vertės ir tos pačios fotosrovių kinetikos logaritminėje skalėje.

Nuolatinės šviesos generuojami krūvininkai taip pat galėtų sudaryti papildomą bimolekulinės rekombinacijos kanalą impulsine šviesa generuotiems krūvininkams. Nors 3.6 skyriuje buvo parodyta, kad polimeras/fulerenas tipo tūrinėje heterosandūroje darbinėmis saulės celės sąlygomis tik maža dalis krūvininkų užstringa gaudyklėse, tačiau dėl papildomos rekombinacijos su „foniniais“ krūvininkais vidinio kvantinio našumo nuostoliai šiose elementuose galėtų išaugti. Tokiu atveju fotosrovė prie papildomo foninio apšvietimo turėtų gesti greičiau. Jau buvo parodyta, kad stipriame lauke, kuomet krūvininkų ištraukimas yra pagrindinė fotosrovės gesimo priežastis, fotosrovės kinetika nepriklauso nuo apšvietimo. Todėl siekiant panagrinet rekombinacijos įtaką fotosrovei buvo išmatuotos nestacionariosios fotosrovės prie silpnos efektinės įtampos ($U^{\text{eff}} = -0.2\text{V}$), keičiant žadinančio lazerio impulso intensyvumą. Rezultatai pateikti 19 pav.

19a pav. sodresnės spalvos vaizduoja didesę šviesos impulso galią, atitinkamai ir didesnę fotogeneruotų krūvininkų tankį. Kaip matyti tiek “šviesos”, tiek “tamsos” atvejais (19pav. a ir b) prie aukščiausių šviesos impulsų galių atsiranda staigus kinetikos kritimas pirmosiomis 500ns. Tokį kritimą, analogiškai kaip ir 3.1 skyriuje aptartame TQ1/N2200 atveju, galima susieti su impulso generuotų krūvininkų tarpusavio rekombinacija. Ši rekombinacija priklauso kvadratiškai nuo generuotų krūvininkų skaičiaus, todėl jos įtaka ženkliai išauga didėjant šviesos intensyvumui. Tuo tarpu rekombinacija su foninės šviesos generuotais krūvininkais priklauso tiesiškai, todėl didinant generuotų krūvininkų kiekį indelis į fotosrovės kinetika keistis neturėtų. Tai, kad iš tiesų foninės apšvietos atveju vyksta papildoma rekombinacija puikiai iliustruoja geltonos/raudonos kreivių spartesnis gesimas už mėlynąsias, pavaizduotas 19a paveikslo intarpe. Įdomu, tai kad fotosrovių dinamika esant foniniam apšvietimui laikuose $>1\mu\text{s}$ nesikeičia nepriklausomai nuo žadinimo intensyvumo ir logaritminėje skalėje atrodo tiesiškai (19pav b). Toks beveik vienksoponentis gesimas imponuoja, kad yra vienas dominuojantis faktorius nulemiantis fotosrovės dinamiką. Tikėtina, kad šiuo atveju tai rekombinacija su foninės šviesos generuotais krūvininkais. Krūvininkų pagavimo gaudyklėse ir jų tarpusavio rekombinacijos nežymų indėlį galima įžvelgti tik pirmąją mikrosekundę po sužadinimo.

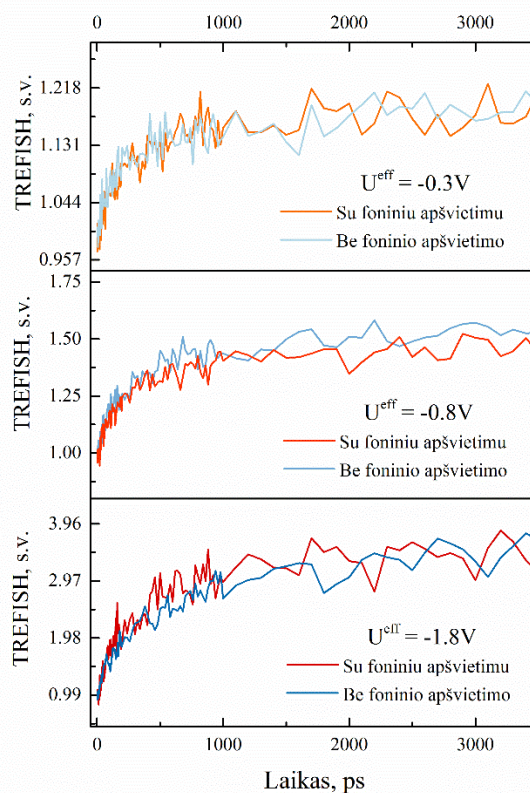
Kitoks vaizdas susidaro nagrinėjant “tamsiųjų” fotosrovių kinetikas (19pav c). Šiuo atveju svarbų vaidmenį vaidina gaudyklių užpildymas, t.y. staigus judrio mažėjimas dėl krūvininkų lokalizavimo žemos energijos būsenose, kaip buvo identifikuota nagrinėjant duomenis 18 paveiksle. Įdomu, kad gaudyklių užpildymo sparta stipriai priklauso nuo žadinimo intensyvumo. Gaudyklės užpildomos greitai ($\sim 1\mu\text{s}$) sugeneravus nedidelį kiekį krūvininkų ir užpildomos sparčiau atitinkamai didinant krūvininkų tankį. Tą simbolizuoja vienodo polinkio raudonos linijos 18pav. c, apytiksliai žymintios staigaus judrio mažėjimą. Taip pat svarbu, kad priešingai nei prie foninio apšvietimo, vėlesniuose laikuose fotosrovių kinetikų gesimas yra gerokai lėtesnis ir ne vienksoponentis. Veikiausiai nulemtas

tarpusavyje konkuruojančių bimolekulinės rekombinacijos tarp impulsinės šviesos generuotų krūvininkų ir lėto krūvininkų ištraukimo procesų.

3.10 TREFISH matavimai

Krūvininkų relaksacija DoS skirstinyje įprastai įvyksta sub-mikrosekundinėje skalėje^{37,39}, o neįjungus foninio apšvietimo krūvininkų judrio, kai jų tankis nėra didelis, spartus kritimas stebimas ~ 1 μ s. Tai gali būti aiškinama tuo, kad foninio apšvietimo generuoti krūvininkai okupuoja galias energines gaudykles, kurių kiekis yra sąlyginai nedidelis ir jų užpildymas atsitiktinai šokuojantiems “tamsiniams” krūvininkams užtrunka ilgiau. Tokiu atveju pradinėmis nanosekundėmis po sužadinimo, kuomet krūvininkai relaksuoja iš aukštos energijos būsenų link žemų, fotosrovės kinetikos turėtų nepriklausyti nuo žemos energijos būsenų užpildymo.

Šią hipotezę patikrinti leidžia atlikti elektrinio lauko indukuotos antros harmonikos generacijos su laikine skyra matavimai. Šiuo atveju bandinys buvo žadinamas identišku nestacionariosios fotosrovės matavimuose naudotu lazerio impulsu (250 μ W, 150fs, 532nm) ir infraraudonu spinduliu zonuojamas elektrinio lauko kitimas bandinyje pikosekundinėje laiko skalėje. Matavimai atlikti prie trijų skirtingų efektinės įtampos verčių su vienos saulės intensyvumo foniniu apšvietimu ir be jo.



20 pav. Antros harmonikos generacijos intensyvumu išmatuota elektrinio lauko dinamika prie trijų skirtingų efektinės įtampos verčių bandinį žadinant prie foninio apšvietimo ir be jo.

20 pav. pateiktas TREFISH signalas (y ašyje) vaizduoja elektrinių laukų santykį sužadintame ir nesužadintame bandinyje. Gauti rezultatai aiškiai parodo, kad aktyvioje terpėje esančio elektrinio lauko kitimas, atitinkamai fotokrūvininkų judėjimas (7 pav.), pirmosiomis nanosekundėmis nepriklauso nuo foninio apšvietimo. Tiek stipriame, tiek silpname efektiame lauke, krūvininkų relaksacija pasiskirsčiusių energinių būsenų sistemoje vyksta nepriklausomai nuo nuolatinės šviesos generuotų krūvininkų. Tai patvirtina darytą prielaidą, kad foninės apšvietos generuoti krūvininkai okupuoja tik žemiausios energijos laisvas būsenas, energines gaudykles, kuriose impulsyškai generuotų krūvininkų lokalizacija, priklausomai nuo krūvininkų tankio, vyksta iki trijų eilių ilgesnėse laiko skalėse.

4. Išvados

- Elektriniame lauke, artimame darbinėms elementų sąlygoms, krūvininkų tankio mažėjimą polimerinėje saulės celėje pirmosiomis mikrosekundėmis po fotogeneracijos nulemia rekombinacija, o ne ištraukimas. Pagrindinis faktorius, nulemiantis fotosrovės kinetiką, yra krūvininkų lokalizacija gaudyklėse, o ne jų tankio mažėjimas.
- Erdvinės gaudyklės dominuoja polimerinėse heterosandūrose, energinių gaudyklių įtaka mažesnė. Terminis apdorojimas sumažina erdvinių gaudyklių kiekį. Polimero-fulereno tūrinėse heterosandūrose erdvinių gaudyklių įtaka nežymi.
- Nuolatinės šviesos generuojami krūvininkai polimeras/fulerenas heterosandūroje užpildo žemiausias energijos būsenas dėl ko pasikeičia impulsiskai generuotų krūvininkų lokalizacijos gaudyklėse sąlygos ir ištraukimo dinamika mikrosekundinėje laiko skalėje. Subnanosekundinėje laiko skalėje, krūvininkams relaksuojant pasiskirsčiusių energetinių lygmenų sistemoje, nuolatinė šviesa jų judėjimui įtakos neturi.

5. Cituotos literatūros sąrašas

1. International Energy Agency. *Key world energy statistics*, **92**, (2017).
2. International Energy Agency. *Technology Roadmap: Solar Photovoltaic Energy*, **60**, (2014).
3. Zhao, W., Qian, D., Zhang, S., Li, S., Inganäs, O., Gao, F. & Hou, J. Fullerene-Free Polymer Solar Cells with over 11% Efficiency and Excellent Thermal Stability. *Advanced Materials* **28**, 4734–4739 (2016).
4. Pope, M. & Swenberg, C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* 2nd edn (Oxford Univ., 1999).
5. Forrest, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature* **428**, 911–918 (2004).
6. Tang, C. W. Multilayer organic photovoltaic elements. US patent 4, **164,431** (1979).
7. Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183–185 (1986).
8. Liu, Y., Wan, X., Wang, F., Zhou, J., Long, G., Tian, J., You, J., Yang, Y. & Chen, Y. Spin-Coated Small Molecules for High Performance Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **1**, 771–775 (2011).
9. Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J. & Wudl, F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science* **258**, 1474–1476 (1992).
10. Morita, S., Zakhidov, A. A. & Yoshino, K. Doping effect of buckminsterfullerene in conducting polymer: Change of absorption spectrum and quenching of luminescence. *Solid State Communications* **82**, 249–252 (1992).
11. Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J. & Wudl, F. Semiconducting polymers (as donors) and buckminsterfullerene (as acceptor): photoinduced electron transfer and heterojunction devices. *Synthetic Metals* **59**, 333–352 (1993).
12. Hiramoto, M., Fujiwara, H. & Yokoyama, M. p-i-n like behavior in three-layered organic solar cells having a co-deposited interlayer of pigments. *Journal of Applied Physics* **72**, 3781–3787 (1992).
13. Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F. & Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **270**, 1789–1791 (1995).
14. Zhao, W., Li, S., Yao, H., Zhang, S., Zhang, Y., Yang, B. & Hou, J. Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **139**, 7148–7151 (2017).
15. Borsenberger, P. M. Charge Transport in Disordered Molecular Solids. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **228**, 167–173 (1993).
16. Hertel, D. & Bässler, H. Photoconduction in amorphous organic solids. *Chemphyschem* **9**, 666–

688 (2008).

17. Mauer, R., Howard, I. A. & Laquai, F. Effect of Nongeminate Recombination on Fill Factor in Polythiophene/Methanofullerene Organic Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 3500–3505 (2010).
18. Deibel, C. & Dyakonov, V. Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. *Reports on Progress in Physics* **73**, 096401 (2010).
19. Koster, L. J. A. Charge carrier mobility in disordered organic blends for photovoltaics. *Physical Review B* **81**, (2010).
20. Park, S. H., Roy, A., Beaupré, S., Cho, S., Coates, N., Moon, J. S., Moses, D., Leclerc, M., Lee, K. & Heeger, A. J. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics* **3**, 297–302 (2009).
21. Melianas, A., Etzold, F., Savenije, T. J., Laquai, F., Inganäs, O. & Kemerink, M. Photo-generated carriers lose energy during extraction from polymer-fullerene solar cells. *Nat Commun* **6**, (2015).
22. Koster, L. J. A., Smits, E. C. P., Mihailetschi, V. D. & Blom, P. W. M. Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Physical Review B* **72**, (2005).
23. Massé, A., Friederich, P., Symalla, F., Liu, F., Meded, V., Coehoorn, R., Wenzel, W. & Bobbert, P. A. Effects of energy correlations and superexchange on charge transport and exciton formation in amorphous molecular semiconductors: An *ab initio* study. *Physical Review B* **95**, (2017).
24. Melianas, A., Pranculis, V., Spoltore, D., Benduhn, J., Inganäs, O., Gulbinas, V., Vandewal, K. & Kemerink, M. Charge Transport in Pure and Mixed Phases in Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **7**, 1700888 (2017).
25. Symalla, F., Friederich, P., Massé, A., Meded, V., Coehoorn, R., Bobbert, P. & Wenzel, W. Charge Transport by Superexchange in Molecular Host-Guest Systems. *Physical Review Letters* **117**, (2016).
26. Abdalla, H., Zuo, G. & Kemerink, M. Range and energetics of charge hopping in organic semiconductors. *Physical Review B* **96**, (2017).
27. Lin, Y., Zhao, F., Wu, Y., Chen, K., Xia, Y., Li, G., Prasad, S. K. K., Zhu, J., Huo, L., Bin, H., Zhang, Z.-G., Guo, X., Zhang, M., Sun, Y., Gao, F., Wei, Z., Ma, W., Wang, C., Hodgkiss, J., Bo, Z., Inganäs, O., Li, Y. & Zhan, X. Mapping Polymer Donors toward High-Efficiency Fullerene Free Organic Solar Cells. *Advanced Materials* **29**, 1604155 (2017).
28. Kim, T., Choi, J., Kim, H. J., Lee, W. & Kim, B. J. Comparative Study of Thermal Stability, Morphology, and Performance of All-Polymer, Fullerene–Polymer, and Ternary Blend Solar Cells Based on the Same Polymer Donor. *Macromolecules* **50**, 6861–6871 (2017).
29. Hedström, S. & Persson, P. Quantum Chemical Calculations of Side-Group Stacking and

- Electronic Properties in Thiophene–Quinoxaline Polymers. *J. Phys. Chem. C* **116**, 26700–26706 (2012).
30. Mattias Andersson, L., Hedström, S. & Persson, P. Conformation sensitive charge transport in conjugated polymers. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 213303 (2013).
31. Steyrleuthner, R., Schubert, M., Jaiser, F., Blakesley, J. C., Chen, Z., Facchetti, A. & Neher, D. Bulk Electron Transport and Charge Injection in a High Mobility n-Type Semiconducting Polymer. *Advanced Materials* **22**, 2799–2803 (2010).
32. Ebenhoch, B., Thomson, S. A. J., Genevičius, K., Juška, G. & Samuel, I. D. W. Charge carrier mobility of the organic photovoltaic materials PTB7 and PC71BM and its influence on device performance. *Organic Electronics* **22**, 62–68 (2015).
33. Tang, Z., Andersson, L. M., George, Z., Vandewal, K., Tvingstedt, K., Heriksson, P., Kroon, R., Andersson, M. R. & Inganäs, O. Interlayer for Modified Cathode in Highly Efficient Inverted ITO-Free Organic Solar Cells. *Advanced Materials* **24**, 554–558 (2012).
34. Kniepert, J., Schubert, M., Blakesley, J. C. & Neher, D. Photogeneration and Recombination in P3HT/PCBM Solar Cells Probed by Time-Delayed Collection Field Experiments. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2**, 700–705 (2011).
35. Bosshard, C., Knöpfle, G., Prêtre, P. & Günter, P. Second-order polarizabilities of nitropyridine derivatives determined with electric-field-induced second-harmonic generation and a solvatochromic method: A comparative study. *Journal of Applied Physics* **71**, 1594–1605 (1992).
36. Gulino, A., Fragalà, I. L., Lupo, F., Malandrino, G., Motta, A., Colombo, A., Dragonetti, C., Righetto, S., Roberto, D., Ugo, R., Demartin, F., Ledoux-Rak, I. & Singh, A. Fascinating Role of the Number of f Electrons in Dipolar and Octupolar Contributions to Quadratic Hyperpolarizability of Trinuclear Lanthanides-Biscopper Schiff Base Complexes. *Inorganic Chemistry* **52**, 7550–7556 (2013).
37. Devižis, A., Serbenta, A., Meerholz, K., Hertel, D. & Gulbinas, V. Ultrafast Dynamics of Carrier Mobility in a Conjugated Polymer Probed at Molecular and Microscopic Length Scales. *Physical Review Letters* **103**, (2009).
38. Melianas, A., Pranculis, V., Devižis, A., Gulbinas, V., Inganäs, O. & Kemerink, M. Dispersion-Dominated Photocurrent in Polymer:Fullerene Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **24**, 4507–4514 (2014).
39. Kersting, R., Lemmer, U., Mahrt, R. F., Leo, K., Kurz, H., Bässler, H. & Göbel, E. O. Femtosecond energy relaxation in π -conjugated polymers. *Physical review letters* **70**, 3820 (1993).
40. Karuthedath, S., Melianas, A., Kan, Z., Pranculis, V., Wohlfahrt, M., Khan, J. I., Gorenflot, J., Xia, Y., Inganäs, O., Gulbinas, V., Kemerink, M. & Laquai, F. Thermal annealing reduces geminate recombination in TQ1:N2200 all-polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* (2018).

doi:10.1039/C8TA01692E

41. Xia, Y., Musumeci, C., Bergqvist, J., Ma, W., Gao, F., Tang, Z., Bai, S., Jin, Y., Zhu, C., Kroon, R., Wang, C., Andersson, M. R., Hou, L., Inganäs, O. & Wang, E. Inverted all-polymer solar cells based on a quinoxaline–thiophene/naphthalene–diimide polymer blend improved by annealing. *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 3835–3843 (2016).
42. Pranculis, V., Infahsaeng, Y., Tang, Z., Devižis, A., Vithanage, D. A., Ponseca, C. S., Inganäs, O., Yartsev, A. P., Gulbinas, V. & Sundström, V. Charge Carrier Generation and Transport in Different Stoichiometry APFO3:PC61BM Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 11331–11338 (2014).
43. Hwang, J., Kim, E.-G., Liu, J., Brédas, J.-L., Duggal, A. & Kahn, A. Photoelectron Spectroscopic Study of the Electronic Band Structure of Polyfluorene and Fluorene-Arylamine Copolymers at Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 1378–1384 (2007).
44. Lange, I., Blakesley, J. C., Frisch, J., Vollmer, A., Koch, N. & Neher, D. Band Bending in Conjugated Polymer Layers. *Physical Review Letters* **106**, (2011).
45. Mingebach, M., Deibel, C. & Dyakonov, V. Built-in potential and validity of the Mott-Schottky analysis in organic bulk heterojunction solar cells. *Physical Review B* **84**, (2011).
46. Kemerink, M., Kramer, J. M., Gommans, H. H. P. & Janssen, R. A. J. Temperature-dependent built-in potential in organic semiconductor devices. *Applied Physics Letters* **88**, 192108 (2006).
47. Garcia-Belmonte, G., Munar, A., Barea, E. M., Bisquert, J., Ugarte, I. & Pacios, R. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy. *Organic Electronics* **9**, 847–851 (2008).
48. Coehoorn, R., Pasveer, W. F., Bobbert, P. A. & Michels, M. A. J. Charge-carrier concentration dependence of the hopping mobility in organic materials with Gaussian disorder. *Physical Review B* **72**, (2005).
49. Felekidis, N., Melianas, A. & Kemerink, M. Nonequilibrium drift-diffusion model for organic semiconductor devices. *Physical Review B* **94**, (2016).

6. Santrauka

Rokas Jasiūnas

Energinių ir erdvinių gaudyklių įtaka krūvininkų judėjimui organinėse saulės celėse

Darbo tikslas

Ištirti fotogeneruotų krūvininkų pernašos ypatybes organiniuose saulės elementuose.

Darbo uždaviniai

Nestacionariosios fotosrovės ir uždelsto krūvininkų ištraukimo lauko metodais ištirti krūvininkų ištraukimo dinamiką bei jos priklausomybę nuo elektrinio lauko; įvertinti krūvininkų gaudyklių pobūdį ir jų įtaką ištraukimo dinamikai; skaitmeniškai sumodeliuoti krūvininkų judrio bei krūvininkų tankio dinamikas; ištirti foninio apšvietimo įtaką impulsine šviesa generuotai fotosrovės kinetikai.

Šiame darbe pateikiamas glaustas įvadas į organinę fotovoltaiką, išsamiau akcentuojant celių efektyvumo ir krūvininkų judėjimo ypatybes. Įžangoje pristatomi nestacionariosios fotosrovės, uždelsto krūvininkų ištraukimo lauko ir TREFISH matavimų metodai. Supažindinama su nestacionariosios fotosrovės skaitmeniniu modeliu bei darbe tirtomis medžiagomis ir prietaisais.

Darbe parodoma, kad prie įprastų polimeras/polimeras saulės celės veikimo sąlygų fotogeneruotų krūvininkų tankio mažėjimui iškart po sužadavimo ženkliai didesnę įtaką daro krūvininkų rekombinacija, o ne jų ištraukimas. Skaitmeninio modelio rezultatai atskleidė, kad pagrindinis fotosrovės gesimo kinetiką nulemiantis faktorius yra mažėjantis krūvininkų judris. Šis mažėjimas buvo susietas su krūvininkų lokalizacija erdvinėse gaudyklėse, susiformuojančiose nesusisiekiančių vieno tipo polimerinių grandinių galuose. Erdvinių gaudyklių kiekis ženkliai sumažėja bandinį pakaitinus ir yra gerokai mažesnis polimeras/fulerenas tipo sistemoje. Parodyta, kad HOMO/LUMO lygmenų užlinkimo sąlyčio su elektrodais aplinkoje įtaka krūvininkų ištraukimui yra nežymi. Taip pat foninės apšvietos įtakos krūvininkų dinamikai polimeras/fulerenas sistemoje analizė atskleidė, kad pastovios šviesos generuojami krūvininkai užpildo žemiausios energijos lygmenis dėl ko pasikeičia impulsinės šviesos generuotų krūvininkų relaksacija ir ištraukimo dinamika mikrosekundinėje, tačiau ne sub-nanosekundinėje, laiko skalėse.

7. Summary

Rokas Jasiūnas

Impact of spatial and energetic trapping on charge carrier dynamics in organic solar cells

Purpose of this work

To investigate features of photoinduced charge carrier transfer in organic solar cells.

Main tasks

To investigate charge carrier extraction dynamics and its dependence on electric field by using transient photocurrent and time-delayed collection field methods; to identify carrier trapping mechanisms and its influence on carrier extraction; to determine carrier mobility and density dynamics via numerical simulation; to characterize background lighting impact on photocurrent generated by light impulse;

Introduction to organic photovoltaics with more detailed outlook on efficiency and carrier dynamics in organic solar cells was presented in first part of this work. As well basic information about transient photocurrent, time-delayed collection field and TREFISH measurement techniques, mathematics of photocurrent simulation, materials and devices utilized in this work were introduced.

Following work has showed that carrier density kinetics within normal working conditions of all-polymer solar cell is mostly determined by recombination rather than extraction during initial few μs time frame. However, carrier density plays minor part determining photocurrent kinetics, while it is mostly conditioned by decreasing mobility, as integrated photocurrent simulation revealed. Most of photo induced charge carrier are being spatially, rather than energetically, trapped during their drift. Spatial traps are attributed to *dead end's* of long polymer chains, number of which can be drastically reduced by thermal annealing and is inherently smaller in polymer/fullerene system. The impact of trapping due to banded HOMO/LUMO energy levels in vicinity of electrodes is marginal for charge extraction. Whereas impact of one sun background lighting was found to be significant in polymer/fullerene systems. Photocarriers generated by constant light occupies lowest energy states and consequently alters laser induced photocurrent dynamics in microsecond time scale. Such alteration is not observed in sub-nanosecond time frame, when carrier relaxation within DoS is taking place.

8. Priedas

8.1 Darbe skelbiamų rezultatų publikavimas

Publikacija^{P1}, parengta remiantis šiame darbe skelbiamais rezultatais, šių metų gegužės 15 dieną buvo priimta spausdinimui pirmo kvartilio žurnale „Advanced Electronic Materials“ (2015 Impact factor: 4.19). Šio darbo autorius buvo publikacijos pirmasis autorius.

[P1] Jasiūnas, R., Melianas, A., Xia, Y., Felekidis, N., Gulbinas, V. & Kemerink, M. Dead ends limit charge carrier extraction from all-polymer bulk heterojunction solar cells. *Advanced Electronic Materials*, 2018. DOI: 10.1002/aelm.201800144

8.2 Kita informacija

Magistrantūros studijų metu šio darbo autorius dalyvavo:

"Advanced Materials and Technologies 2016" konferencijoje. Stendinis pranešimas

„**Open Readings 2017**“ konferencijoje. Stendinis pranešimas.

„**Open Readings 2018**“ konferencijoje. Žodinis pranešimas „Fabrication and investigation of laminated solution-based non-fullerene organic solar cells“.

2017.08.28 – 2018.01.12 laikotarpiu dalyvavo Erasmus+ mainų programoje, studijavo Linšiopingo Universitete (Švedija).