

Imię i nazwisko autora rozprawy: Rafał Marczyński

Dyscyplina naukowa: Fizyka

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Zjawisko fotowoltaiczne w układach z planarnym heterozłączeniem z DBP jako materiałem donorowym

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Photovoltaic phenomenon in systems with planar hetero-junction with DBP as a donor material

| | |
|-----------------------------|---------------------------|
| Promotor | Promotor pomocniczy |
| <i>Podpis</i> | <i>podpis</i> |
| dr hab. inż. Grażyna Jarosz | dr inż. Ryszard Signerski |



OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: Rafał Marczyński

Ja, niżej podpisany(a), oświadczam, iż jestem świadomy(a), że zgodnie z przepisem art. 27 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (t.j. Dz.U. z 2021 poz. 1062), uczelnia może korzystać z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

*Zjawisko fotowoltaiczne w układach z planarnym heterozłączem z DBP jako materiałem donorowym do prowadzenia badań naukowych lub w celach dydaktycznych.*¹

Świadomy(a) odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2021.478 t.j.), a także odpowiedzialności cywilnoprawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem dr hab. inż. Grażyną Jarosz, promotorem pomocniczym dr inż. Ryszardem Signerskim.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami, zgodnie z przepisem art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia 28.09.2022 r.

Marczyński
podpis doktoranta

Ja, niżej podpisany, wyrażam zgodę na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej.

Gdańsk, dnia 28.09.2022 r.

Marczyński
podpis doktoranta

¹ Art. 27. 1. Instytucje oświatowe oraz podmioty, o których mowa w art. 7 ust. 1 pkt 1, 2 i 4–8 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, mogą na potrzeby zilustrowania treści przekazywanych w celach dydaktycznych lub w celu prowadzenia działalności naukowej korzystać z rozpowszechnionych utworów w oryginale i w tłumaczeniu oraz zwielokrotniać w tym celu rozpowszechnione drobne utwory lub fragmenty większych utworów.

2. W przypadku publicznego udostępniania utworów w taki sposób, aby każdy mógł mieć do nich dostęp w miejscu i czasie przez siebie wybranym korzystanie, o którym mowa w ust. 1, jest dozwolone wyłącznie dla ograniczonego kręgu osób uczących się, nauczających lub prowadzących badania naukowe, zidentyfikowanych przez podmioty wymienione w ust. 1.

OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Autor rozprawy doktorskiej: Rafał Marczyński

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim: Zjawisko fotowoltaiczne w układach z planarnym heterozłączeniem z DBP jako materiałem donorowym

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Photovoltaic phenomenon in systems with planar heterojunction with DBP as a donor material

Język rozprawy doktorskiej: polski

Promotor rozprawy doktorskiej: dr hab. inż. Grażyna Jarosz

Promotor pomocniczy rozprawy doktorskiej: dr inż. Ryszard Signerski

Data obrony:

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim: organiczne ogniwo fotowoltaiczne, parametry ogniwa fotowoltaicznego, planarne heterozłączenie, dysocjacja ekscytonów, widmo prądu zwarcia, małosygnalowe widma admitancji.

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim: organic photovoltaic cell, parameters of photovoltaic cells, planar heterojunction, exciton dissociation, excitonic photovoltaic cell, short-circuit current spectrum, small signal admittance spectra.

Streszczenie rozprawy w języku polskim: Praca dotyczy podstawowych procesów fizycznych biorących udział w konwersji energii w organicznych ogniwach fotowoltaicznych. Przedmiotem badań są układy z planarnym heterozłączeniem, w którym rolę donora elektronów pełni tetrafenylobenzoperiflantan (DBP). Jest to materiał o wysokiej wartości liniowego współczynnika absorpcji, łatwy do nanoszenia techniką próżniową i charakteryzuje się odpowiednią dla fotowoltaiki organicznej strukturą energetyczną poziomów transportujących nośniki ładunku. Badania doświadczalne przeprowadzono na układach z dwoma rodzajami złącz, DBP/perfuloroftalocyanina cynku ($F_{16}ZnPc$) i DBP/3,4,9,10-perylenotetrakarboksylowy bisbenzimidazol (PTCBI), a obejmowały one badania optyczne warstw aktywnych oraz stałoprądowe badania fotoelektryczne i pomiary widm małosygnalowej admitancji wytworzonych układów. Analiza przeprowadzonych badań doświadczalnych umożliwiła oszacowanie prawdopodobieństwa dysocjacji ekscytonów na międzypowierzchniach: DBP/ $F_{16}ZnPc$ i DBP/PTCBI. W pracy przedstawiono model, który umożliwia wyznaczenie tego prawdopodobieństwa. Przeprowadzona analiza potwierdza, że ekscytony docierające do międzypowierzchni DBP/PTCBI wydajnie na niej dysocjują, a układ $MoO_3/DBP/PTCBI/BCP/Ag$ warto poddać optymalizacji pod kątem zastosowania w fotowoltaice przeznaczonej do pracy przy sztucznym oświetleniu.



Streszczenie rozprawy w języku angielskim: The work concerns the basic physical processes involved in energy conversion in organic photovoltaic cells. The subject of research are systems with a planar heterojunction in which tetraphenyldibenzoperiflantan (DBP) plays the role of an electron donor. It is a material with a high value of linear absorption coefficient, easy to deposit with the use of a vacuum technique and is characterized by an energetic structure of the levels transporting charge carriers suitable for organic photovoltaics. The experimental tests were carried out on systems with two types of junctions, DBP/zinc perfluorophthalocyanine ($F_{16}ZnPc$) and DBP/3,4,9,10-perylene tetracarboxylic bisbenzimidazole (PTCBI), and included optical tests of active layers, direct current photoelectric tests and small signal admittance measurements. The analysis of the experimental results made it possible to estimate the probability of excitons dissociation at the DBP/ $F_{16}ZnPc$ and DBP/PTCBI interfaces. The work presents a model that enables to determine this probability. The performed analysis confirms that the excitons reaching the DBP/PTCBI intersurface efficiently dissociate there, and the $MoO_3/DBP/PTCBI/BCP/Ag$ system should be optimized for use in indoor photovoltaics.



Spis treści

| | |
|--|----|
| 1. Wstęp i cel pracy..... | 3 |
| 2. Zjawisko fotowoltaiczne w układach półprzewodnikowych..... | 6 |
| 2.1. Równanie Shockleya | 7 |
| 2.2. Charakterystyka fotowoltaiczna ogniwa ze złączem p-n | 8 |
| 2.3. Podstawowe parametry ogniwa fotowoltaicznego | 9 |
| 2.4. Graniczna wydajność ogniw jednozłączowych | 11 |
| 2.5. Oporności pasożytnicze ogniw fotowoltaicznych | 14 |
| 3. Zjawisko fotowoltaiczne w układach organicznych | 16 |
| 3.1. Własności optyczne i elektryczne materiałów organicznych..... | 16 |
| 3.1.1. Wzbudzone stany elektronowe w materiałach organicznych | 16 |
| 3.1.2 Transport energii w materiałach organicznych | 20 |
| 3.1.3 Transport ładunku w materiałach organicznych..... | 24 |
| 3.2. Etapy konwersji fotowoltaicznej w układach organicznych | 25 |
| 3.3. Charakteryzacja wybranych materiałów organicznych i struktur fotowoltaicznych | 26 |
| 3.4. Struktura organicznego ogniwa fotowoltaicznego | 29 |
| 4. Struktura i metoda wytwarzania badanych układów | 32 |
| 4.1. Struktura badanych układów | 32 |
| 4.2. Metoda wytwarzania układów | 33 |
| 5. Metody badań..... | 35 |
| 5.1. Pomiar absorpcji warstw organicznych | 35 |
| 5.2. Pomiary właściwości optoelektrycznych badanych układów | 37 |
| 5.3. Pomiary widm małosygnałowej impedancji | 38 |
| 6. Wyniki badań i ich analiza..... | 41 |
| 6.1. Wyniki badań układu ze złączem DBP/ F_{16} ZnPc..... | 44 |
| 6.2. Wyniki badań układu ze złączem DBP/PTCBI..... | 52 |

| | |
|--|----|
| 6.3. Rozszczepienie ekscytonów na międzypowierzchniach DBP/PTCBI i DBP/F ₁₆ ZnPc w świetle widm prądu zwarcia | 61 |
| 6.3.1. Model teoretyczny..... | 62 |
| 6.3.2. Aspekty techniczne procedury | 66 |
| 6.3.3. Zastosowanie modelu..... | 67 |
| 6.3.4. Wnioski | 75 |
| 6.4. Właściwości elektryczne badanych ogniw w świetle małosygnałowej impedancji | 76 |
| 6.4.1. Analiza układu MoO _x /DBP/F ₁₆ ZnPc/BCP/Ag..... | 77 |
| 6.4.2. Analiza układu MoO _x /DBP/PTCBI/BCP/Ag..... | 81 |
| 6.4.3. Wnioski | 83 |
| 6.5. Charakteryzacja układu ze złączem DBP/PTCBI w świetle granicznej wydajności konwersji energii ogniwa ekscytonowego | 83 |
| 6.5.1. Granica wydajności ekscytonowych ogniw organicznych | 84 |
| 6.5.2. Efekt fotowoltaiczny w MoO _x /DBP/PTCBI/BCP/Ag przy oświetleniu monochromatycznym o długości fali 615 nm | 86 |
| 6.5.3. Wnioski | 89 |
| 7. Podsumowanie..... | 91 |
| Bibliografia..... | 94 |

Rozdział 1

Wstęp i cel pracy

W układach organicznych podstawowa funkcjonalność jest realizowana w oparciu o warstwy organiczne. Molekuły w takich warstwach oddziałują ze sobą siłami van der Waalsa, które są dużo słabszym oddziaływaniem niż oddziaływania kowalencyjne lub jonowe. Temperatury wytwarzania takich warstw są więc niższe niż klasycznych półprzewodników, co implikuje niższe koszty oraz mniejszą degradację środowiska przy ich produkcji. Najczęściej też struktura atomowa molekuł nie zawiera pierwiastków niebezpiecznych dla środowiska i stąd utylizacja takich warstw nie następuje większych problemów. Prace nad elektroniką organiczną są prowadzone od dziesiątków lat. Wiadomym jest, że z materiałów organicznych można wytworzyć układy, które mogą pracować jako diody, fotodiody, diody elektroluminescencyjne, tranzystory lub ogniwa fotowoltaiczne. Ich przewagą nad układami nieorganicznymi jest lekkość, niska temperatura przetwarzania, możliwość nanoszenia na giętkie podłoża, raczej duża przyjazność środowisku oraz, co najważniejsze, niższe koszty wytwarzania. Parametry układów organicznych są sukcesywnie poprawiane, ale niestety ciągle pozostają poniżej komercyjnych oczekiwań.

Warto podkreślić, że struktura układów organicznych nie jest prostą kopią nieorganicznych układów półprzewodnikowych, gdyż układy te rozwijały się od podstaw, które uwzględniały podstawowe właściwości materiałów organicznych. W miarę rozwoju badań nad elektroniką organiczną pojawiają się opinie, że elektronika organiczna najprawdopodobniej nie zastąpi szybko, jeżeli w ogóle, półprzewodnikowej elektroniki, ale będzie miała możliwość wypełnienia pewnych nisz rozwojowych, gdzie właściwości elementów organicznych oraz ich cena będą wygrywać z elementami półprzewodnikowymi. Tak może się stać przykładowo w obszarze fotowoltaiki do pracy przy sztucznym oświetleniu. Jak wiadomo, podstawową zaletą materiałów organicznych są wysokie, bo sięgające nawet 10^6 cm^{-1} , wartości liniowego współczynnika absorpcji [1, 2]. Z drugiej strony ograniczeniem dla słonecznej fotowoltaiki są

stosunkowo wąskie pasma absorpcji, przez co względnie duży zakres widma słonecznego nie jest absorbowany i nie podlega konwersji na energię elektryczną. Jednak można zauważyć, że w wielu przypadkach widma absorpcji materiałów organicznych dobrze pokrywają obszar widzialny, a współczesne białe lampy oświetleniowe praktycznie nie emitują promieniowania poza tym obszarem. Biorąc pod uwagę, że pasma absorpcji wielu materiałów organicznych często dobrze pokrywają zakres widzialny, można przypuszczać, że fotowoltaiczne ogniwa organiczne przystosowane do pracy przy sztucznym oświetleniu będą mogły konkurować z półprzewodnikowymi fotoogniwami, a ich lekkość, możliwość nanoszenia na giętkie podłoża i niższa cena produkcji doprowadzą do rychłego zastosowania ich do pracy w takich warunkach.

Podstawowa różnica między organicznymi a półprzewodnikowymi ogniwami fotowoltaicznymi jest związana z generacją ekscytonów w materiałach organicznych. Pasma silnej absorpcji materiałów organicznych wynikają przede wszystkim z generacji ekscytonów Frenkla. Są to neutralne stany wzbudzone zlokalizowane w obszarze o rozmiarach pojedynczej molekuly organicznej, które w czasie swojego życia poruszają się dyfuzyjnie w warstwie. Ich energia wiązania jest na tyle duża, że praktycznie nie ulegają samoistnej dysocjacji. Proces rozpadu ekscytonu na parę elektron-dziura może natomiast zachodzić samoistnie na międzypowierzchni dwóch materiałów organicznych, z których jeden pełni rolę donora elektronów a drugi rolę akceptora elektronów. Z punktu widzenia wydajności konwersji energii ważna jest struktura poziomów transportujących nośniki ładunku oraz ich wzajemna relacja. Ma to oczywiście wpływ na możliwość występowania wydajnej dysocjacji ekscytonów. Brakuje jednak odpowiednich metod doświadczalnych pozwalających oszacować prawdopodobieństwo dysocjacji ekscytonów na rzeczywistych międzypowierzchniach dwóch materiałów organicznych.

Szczególnym przykładem materiału organicznego o wysokiej wartości liniowego współczynnika absorpcji światła jest tetrafenylobenzoperiflantan (DBP). Dotychczas głównie przeprowadzono badania układów jednozłączowych z DBP jako donor elektronów (ED) oraz pochodnymi fulerenu jako akceptor elektronów (EA). DBP charakteryzuje się dużą wartością energii jonizacji, co daje możliwość uzyskania względnie wysokiej, bo sięgającej nawet 1 V, wartości napięcia ogniwa rozwartego. Jednak warstwy fulerenowe mają szereg ograniczeń, począwszy od dużej wrażliwości na czynniki atmosferyczne a skończywszy na cenie. Dlatego przedmiotem tej pracy są bezfulerenowe układy fotowoltaiczne z DBP jako donor elektronów. Do badań wybrano dwa rodzaje materiałów akceptorowych: perfuluroftalocyjaninę cynku ($F_{16}ZnPc$) oraz 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylowy bisbenzimidazol (PTCBI). Oba wybrane materiały charakteryzują się odpowiednią strukturą energetyczną pasm transportujących

nośniki ładunku, mają komplementarne do DBP widmo absorpcji, a ponadto nie były dotychczas badane w układach z planarnym heterozłączeniem z DBP jako donorem elektronów.

W badaniach nad organicznymi układami fotowoltaicznymi można wyróżnić dwie podstawowe struktury ogniw, a mianowicie strukturę z objętościowym heterozłączeniem i strukturę z planarnym heterozłączeniem. Pierwsza z tych struktur zapewnia większe prawdopodobieństwo, że generowane ekscytyny dotrą do międzypowierzchni ED/EA. Druga natomiast ma szczególne znaczenie w badaniach podstawowych procesów determinujących konwersję energii promieniowania elektromagnetycznego na energię elektryczną, gdyż w układach planarnych dobrze jest określony obszar dysocjacji ekscytonów i rekombinacji nośników ładunku. Ponadto w planarnych układach można względnie łatwo określić strumień ekscytonów docierających do międzypowierzchni ED/EA, a model transportu ładunku praktycznie staje się modelem jednowymiarowym. Dlatego przedmiotem tej rozprawy są właśnie struktury z planarnym heterozłączeniem.

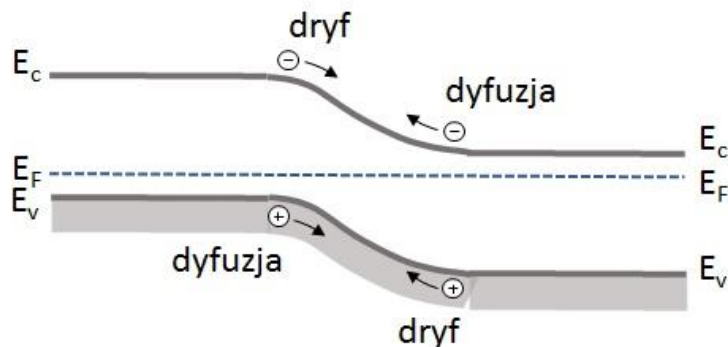
Celem tej pracy jest wytworzenie i analiza własności fotowoltaicznych układów organicznych zawierających planarne heterozłącze DBP z wybranymi akceptorami elektronów. W szczególności przeprowadzona zostanie analiza wydajności procesu dysocjacji ekscytonów na międzypowierzchni ED/EA oraz analiza transportu nośników ładunku w układach. Wartości maksymalne parametrów fotowoltaicznych uzyskane przy oświetleniu monochromatycznym będą również analizowane w świetle modelu Giebinka i in. [3], w którym sformułowane są podstawy do szacowania granicznej wydajności ekscytonowych ogniw fotowoltaicznych. Na zakończenie zostanie przeprowadzona analiza porównawcza własności fotowoltaicznych badanych układów oraz możliwości ich wykorzystania.

Metody doświadczalne będą obejmować badania optyczne warstw aktywnych oraz badania fotoelektryczne i małosygnalowej admitancji wytworzonych ogniw fotowoltaicznych. Badania optyczne będą dotyczyć pomiaru widm absorbancji poszczególnych warstw i całych układów. Na badania fotoelektryczne będą składać się charakterystyki spektralne prądu zwarcia i napięcia obwodu otwartego, zależności prądu zwarcia i napięcia obwodu otwartego od natężenia oświetlenia oraz charakterystyki prądowo-napięciowe. Do badań procesów transportu ładunku w wytworzonych ogniwach zostaną wykorzystane również pomiary widm małosygnalowej admitancji.

Rozdział 2

Zjawisko fotowoltaiczne w układach półprzewodnikowych

W układach fotowoltaicznych następuje konwersja energii promieniowania elektromagnetycznego na energię elektryczną. Należy tu zauważyć, że konwersja taka ma miejsce tylko wtedy, gdy na układ pada nadmiarowe promieniowanie, a więc takie, które nie wynika z wymiany równowagowej promieniowania termicznego. Innymi słowy wymiana promieniowania termicznego z otoczeniem, z którym układ fotowoltaiczny jest w równowadze termicznej, nie powoduje fotowoltaicznej generacji energii elektrycznej.



Rys.2.1. Wykres poziomów energetycznych na złączu p-n w warunkach równowagi termodynamicznej: E_c – krawędź pasma przewodnictwa, E_v – krawędź pasma walencyjnego, E_F – poziom Fermiego. Opracowano na podstawie [1, 5].

Zjawisko fotowoltaiczne może następować w różnych układach, jednak najbardziej wydajna konwersja energii zachodzi w układach półprzewodnikowych i właśnie te układy znajdują szerokie komercyjne zastosowanie [4, 5]. Podstawowe ogniwo półprzewodnikowe oparte jest na pojedynczym złączu p-n. Dzięki odpowiedniemu domieszkowaniu obszarów n i p, na ich granicy powstaje bariera potencjału, związana z pojawieniem się na styku materiałów n i p obszaru zubożonego w swobodne nośniki ładunku. Strukturę poziomów energetycznych na złączu p-n przedstawia rys. 2.1. Cechą charakterystyczną takiego układu jest

prostowanie prądu elektrycznego. Polega ona na silnym wzroście prądu przy wzroście napięcia dodatniego przyłożonego do obszaru p, przy założeniu, że obszar n jest na potencjale zerowym (kierunek przewodzenia). Natomiast przy odwrotnej polaryzacji napięcia (kierunek zaporowy), prąd płynący przez układ ma niewielką wartość, która przy wzroście napięcia może ulec nasyceniu.

2.1. Równanie Shockleya

Charakterystyka prądowo-napięciowa złącza p-n jest uwarunkowana szerokością przerwy energetycznej półprzewodnika oraz poziomami domieszkowania obszarów n i p. Charakterystykę idealnej diody p-n opisuje równanie Shockleya [6]:

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{eV}{mkT}\right) - 1 \right], \quad (2.1)$$

gdzie J_s jest prądem nasycenia złącza p-n, e jest ładunkiem elementarnym, V jest napięciem przyłożonym do diody i odpowiada ono potencjałowi obszaru p względem obszaru n, k jest stałą Boltzmanna, a T temperaturą bezwzględną. Dla idealnej diody $m=1$, natomiast dla rzeczywistych diód m może przyjmować wartości z przedziału od 1 do 2, gdzie 2 odpowiada silnej rekombinacji nośników ładunku w złączu. Powyższe równanie dobrze charakteryzuje diodę p-n, w której obszary n i p mają zanedbywalnie małą rezystancję.

Prąd nasycenia jest wynikiem przepływu przez złącze nośników mniejszościowych, których koncentracja jest uwarunkowana procesami generacyjno-rekombinacyjnymi wywołanymi promieniowaniem równowagowym zarówno w obszarze n jak i w obszarze p. Stąd można go przedstawić w postaci [5, 6]:

$$J_s = e n_i^2 \left(\frac{D_n}{n_A L_n} + \frac{D_p}{n_D L_p} \right), \quad (2.2)$$

gdzie n_A i n_D są koncentracjami domieszek, odpowiednio akceptorowych w obszarze p i donorowych w obszarze n, D_n i L_n są współczynnikami dyfuzji i średnią drogą dyfuzji elektronów w obszarze p, D_p i L_p są współczynnikami dyfuzji i średnią drogą dyfuzji dziur w obszarze n, a n_i jest koncentracją nośników swobodnych w półprzewodniku samoistnym uwarunkowaną szerokością przerwy energetycznej (E_g).

Prąd nasycenia przedstawiony równaniem (2.2) opisuje sytuację, gdy obszary n i p, poza obszarem ładunku przestrzennego, tzw. obszaru przejściowego, zachowują swoją neutralność również w przypadku przepływu prądu. Sytuacja ta jest nazywana przypadkiem słabego wstrzykiwania nośników ładunku [7]. Dla półprzewodnika niezdegenerowanego, koncentracja nośników samoistnych jest związana z przerwą energetyczną półprzewodnika wyrażeniem [6]:

$$n_i^2 = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right), \quad (2.3)$$

gdzie N_C i N_V są efektywnymi gęstościami stanów, odpowiednio w paśmie przewodnictwa i paśmie walencyjnym.

Napięcie przyłożone do diody p-n zmienia wysokość bariery potencjału na złączu p-n. Bariera ta jest bezpośrednio związana z ładunkiem przestrzennym obszaru zubożonego w swobodne nośniki ładunku. Wraz ze zmianą wysokości bariery na złączu p-n zmienia się szerokość obszaru zubożonego, przy czym wzrost napięcia w kierunku zaporowym powoduje poszerzenie obszaru ładunku przestrzennego, natomiast wzrost napięcia w kierunku przewodzenia powoduje zwężanie tego obszaru. Efekt ten łatwo obserwuje się metodą małosygnałowej admitancji przy polaryzacji zaporowej, gdyż w takim przypadku mierzona susceptancja jest zdominowana pojemnością obszaru zubożonego.

2.2. Charakterystyka fotowoltaiczna ogniwa ze złączem p-n

W oświetlonej diodzie p-n może następować konwersja fotowoltaiczna. Warunkiem koniecznym zajścia takiego procesu jest, aby energia fotonów oświetlających była równa lub przewyższała przerwę energetyczną półprzewodnika. W takim przypadku absorpcja fotonu może prowadzić do generacji pary swobodnych nośników, tzn. elektronu w paśmie przewodnictwa i dziury w paśmie walencyjnym. Mniejszościowe nośniki ładunku, które są generowane promieniowaniem oświetlającym w odległości od złącza mniejszej od drogi dyfuzji tych nośników, poruszając się dyfuzyjnie mogą dotrzeć w czasie swojego życia do złącza i przejść do obszaru, w którym stają się nośnikami większościowymi.

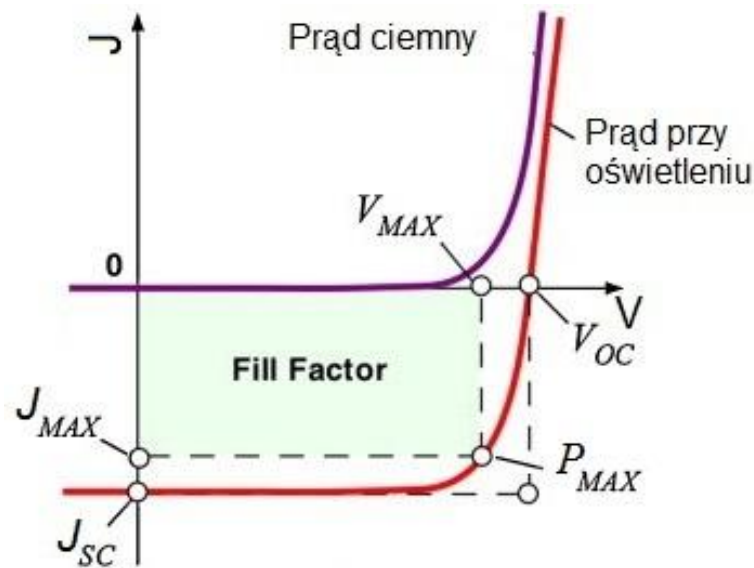
Skutkiem oświetlenia charakterystyka prądowo-napięciowa przyjmuje postać [5]:

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] - J_{ph}, \quad (2.4)$$

gdzie J_{ph} jest prądem fotowoltaicznym wygenerowanym przy zwartych elektrodach. Jest on wynikiem dodatkowej generacji nośników ładunku w odległości od złącza mniejszej niż droga dyfuzji nośników ładunku [5]:

$$J_{ph} = e \int_{-L_p}^{L_n} \Delta G_p dx = e \int_{-L_p}^{L_n} \Delta G_n dx, \quad (2.5)$$

gdzie ΔG_p jest równe ΔG_n i są to szybkości generacji par nośników swobodnych wywołane oświetleniem diody.



Rys. 2.2. Charakterystyki prądowo-napięciowe złącza p-n przy braku oświetlenia i przy oświetleniu. Na rysunku zostały zaznaczone podstawowe parametry fotowoltaiczne, których wyjaśnienie znajduje się w tekście. Opracowano na podstawie [1, 5].

Charakterystykę prądowo-napięciową diody p-n w ciemności i przy oświetleniu przedstawia rys. 2.2. W przypadku oświetlenia można wyróżnić obszar, gdy prąd płynie przez diodę od niższego potencjału do wyższego potencjału, podobnie jak ma to miejsce w ogniwach elektrochemicznych. Energia elektryczna, która pojawia się w tym przypadku, nie ma pochodzenia chemicznego tylko pochodzi z energii absorbowanych fotonów. Stąd pojawiła się nazwa ogniwa fotowoltaiczne. Często też używa się określenia obszar fotowoltaiczny, co rozumie się jako zakres napięć, przy których prąd płynie przez układ od niższego potencjału do wyższego potencjału.

2.3. Podstawowe parametry ogniwa fotowoltaicznego

Do podstawowych parametrów ogniwa fotowoltaicznego należą takie wielkości, jak gęstość prądu zwarcia (J_{sc}), napięcie ogniwa rozwartego (V_{oc}), współczynnik FF (z ang. Fill Factor), wydajność ogniwa (η). Gęstość prądu J_{sc} definiuje się jako prąd płynący przez ogniwo skutkiem jego oświetlenia przypadający na jednostkę powierzchni oświetlanej w warunkach zwarcia ogniwa. Napięcie V_{oc} definiujemy jako napięcie, jakie pojawia się między elektrodami ogniwa rozwartego, skutkiem jego oświetlenia. Gęstość mocy jest iloczynem gęstości prądu i napięcia, zaś punkt maksymalnej gęstości mocy P_{MAX} to punkt na charakterystyce prądowo-napięciowej, w którym osiąga ono wartość największą. Punkt ten opisany jest wartością gęstości natężenia prądu J_{MAX} i napięcia V_{MAX} . Współczynnik FF jest

charakterystyczną wielkością dla każdego ogniwa fotowoltaicznego, otrzymuje się go wg poniższego równania [4, 5]

$$FF = \frac{J_{MAX}V_{MAX}}{J_{sc}V_{oc}} . \quad (2.6)$$

Im wyższa wartość współczynnika FF , tym szerszy zakres napięciowego obciążenia zewnętrznego, w którym dostarcza ono gęstość mocy zbliżoną do wartości maksymalnej. Wydajność konwersji energii takiego ogniwa definiuje się jako iloraz maksymalnej gęstości mocy P_{MAX} i gęstości mocy promieniowania padającego na to ogniwo W [4, 5]:

$$\eta = \frac{J_{MAX}U_{MAX}}{W} , \quad (2.7)$$

przy czym W jest mocą padającego promieniowania liczoną na jednostkę powierzchni ogniwa.

Znając charakterystykę prądowo-napięciową ogniwa w zakresie fotowoltaicznym przy określonej mocy padającego promieniowania praktycznie można określić wszystkie podstawowe parametry ogniwa. Na wartości tych parametrów ma wpływ wiele czynników, począwszy od rodzaju półprzewodnika, z którego zbudowane jest ogniwo, a skończywszy na charakterystyce spektralnej i energetycznej padającego promieniowania.

Charakterystykę prądowo-napięciową idealnego ogniwa półprzewodnikowego z pojedynczym złączem p-n opisuje równanie (2.4). Prąd zwarcia (J_{sc}) w tym przypadku jest wynikiem absorpcji fotonów o energii większej od przerwy energetycznej półprzewodnika i zachodzącej w odległości od złącza mniejszej niż droga dyfuzji nośników mniejszościowych. Absorpcja fotonów poza tym obszarem prowadzi również do generacji par nośników swobodnych, ale powstające w tym przypadku nośniki mniejszościowe zanim dotrą do złącza ulegają rekombinacji z nośnikami większościowymi.

Jeżeli przyjmiemy, że na ogniwo pada promieniowanie o widmie gęstości powierzchniowej strumienia fotonów ($J_{foton,\hbar\omega}$), a każdy akt absorpcji fotonu wiąże się z generacją pary swobodnych nośników, to szybkość generacji nadmiarowych par nośników w funkcji odległości od powierzchni oświetlanej można wyrazić wzorem [5]:

$$\Delta G_{p,n}(x) = \int_0^{\infty} \alpha(\hbar\omega) (1 - r(\hbar\omega)) \exp(-\alpha(\hbar\omega)x) J_{foton,\hbar\omega} d(\hbar\omega) , \quad (2.8)$$

gdzie $\alpha(\hbar\omega)$ jest liniowym współczynnikiem absorpcji, $r(\hbar\omega)$ jest współczynnikiem odbicia, x jest odległością od powierzchni oświetlanej, przy czym $x=0$ na powierzchni półprzewodnika, $\hbar\omega$ jest energią fotonu.

W przypadku, gdy obszar n jest oświetlany, ale jego grubość jest zanedbywalnie mała (w tym sensie, że stosunkowo niewiele par nośników ładunku jest generowanych w tym

obszarze), można założyć, że praktycznie cały prąd zwarcia jest generowany w obszarze p, a więc:

$$J_{sc} = e \int_0^{\infty} \alpha(\hbar\omega) (1 - r(\hbar\omega)) \left[\int_0^{L_n} \exp(-\alpha(\hbar\omega)x) dx \right] J_{foton,\hbar\omega} d(\hbar\omega)$$

$$= e \int_0^{\infty} (1 - r(\hbar\omega)) [1 - \exp(-\alpha(\hbar\omega)L_n)] J_{foton,\hbar\omega} d(\hbar\omega). \quad (2.9)$$

Napięcie ogniwa rozwartego można wyznaczyć z równania [4, 5]:

$$J_s \left[\exp\left(\frac{eV_{oc}}{kT}\right) - 1 \right] - J_{sc} = 0, \quad (2.10)$$

co prowadzi do wzoru

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln\left(1 + \frac{J_{sc}}{J_s}\right). \quad (2.11)$$

Znając FF , J_{sc} i V_{oc} , wydajność ogniwa można również przedstawić w postaci [5]:

$$\eta = FF \frac{J_{sc} V_{oc}}{\int_0^{\infty} \hbar\omega J_{foton,\hbar\omega} d(\hbar\omega)}, \quad (2.12)$$

przy czym w mianowniku jest powierzchniowa gęstość mocy promieniowania padającego na ogniwo.

W pracy laboratoryjnej doświetlenia ogniwa fotowoltaicznego używa się również światła monochromatycznego, które można opisać jako gęstość strumienia fotonów padających na ogniwo I_o , wówczas wydajność konwersji energii zdefiniowana jest równaniem:

$$\eta = FF \frac{J_{sc} V_{oc}}{\hbar\omega I_o}. \quad (2.13)$$

Wykorzystując monochromatyczne oświetlenie możemy też charakteryzować ogniwo poprzez wydajność kwantową. Zewnętrzną wydajność kwantową (EQE) uzyskamy ze stosunku liczby elektronów wypływających z ogniwa do liczby fotonów padających na ogniwo, zaś wewnętrzną wydajnością kwantową (IQE) określa się stosunek liczby elektronów wypływających z ogniwa do liczby fotonów absorbowanych w ogniwie.

2.4. Graniczna wydajność ogniw jednozłączowych

Wydajność ogniwa fotowoltaicznego zbudowanego na pojedynczym złączu p-n może być ograniczana przez różne czynniki, przykładowo odbicie od powierzchni ogniwa fotonów o energii większej niż przerwa energetyczna półprzewodnika, absorpcja fotonów przez domieszki lub zanieczyszczenia, co prowadzi do generacji zlokalizowanych ładunków, występowanie przyelektrodowych barier potencjału ograniczający swobodny przepływ

ładunku do elektrod ogniwa, wzrost temperatury ogniwa skutkiem termalizacji generowanych par nośników, promienista rekombinacja nośników nadmiarowych (luminescencja) [4]. Większość tych czynników można zminimalizować, poprzez odpowiednią konstrukcję ogniwa. Na przykład, odbicie można zmniejszyć poprzez zastosowanie warstw antyodbiciowych lub odpowiedniej tekstury. Kontrola struktury półprzewodnika i poziomu domieszkowania minimalizuje rekombinację bezpromienistą. Zapewnienie odpowiednio dobrego odprowadzenia ciepła zapobiega, natomiast, wzrostowi temperatury ogniwa ponad temperaturę otoczenia.

Jednak istnieją procesy, które wpływają na wydajność ogniwa i których nie można wyeliminować w ogniwach jednozłączowych. Do tych procesów należy rekombinacja promienista, która jest procesem naturalnym. Drugim takim procesem jest termalizacja. Proces ten wynika z faktu, że fotony o energii wyraźnie większej niż przerwa energetyczna półprzewodnika generują pary elektron-dziura, których energia kinetyczna wielokrotnie przekracza kT . Ponieważ nośniki te znajdują się w prawie pustych pasmach, szybko ulegają termalizacji tracąc nadmiar swojej energii kinetycznej. Biorąc pod uwagę, że widmo słoneczne jest dość szerokie, proces termalizacji ma znaczący udział w stratach energetycznych w słonecznych ogniwach fotowoltaicznych.

W 1961 roku Shockley i Queisser zaproponowali model obliczania granicznej wydajności jednozłączowych ogniwa słonecznych [8]. Założyli oni, że w ogniwie idealnym:

- wszystkie fotony o energii większej lub równej przerwie energetycznej padające na ogniwo są absorbowane, a dla fotonów o mniejszej energii ogniwo jest przezroczyste,
- absorpcja fotonu prowadzi zawsze do generacji pary swobodnych nośników ładunku, które w ciągu swojego życia mają szansę dotrzeć do złącza p-n (tzn. droga dyfuzji nośników mniejszościowych jest większa od szerokości obszaru, w którym generowane są nośniki ładunku),
- w ogniwie występuje tylko rekombinacja promienista.

Na podstawie takich założeń, prąd zwarcia przyjmuje postać

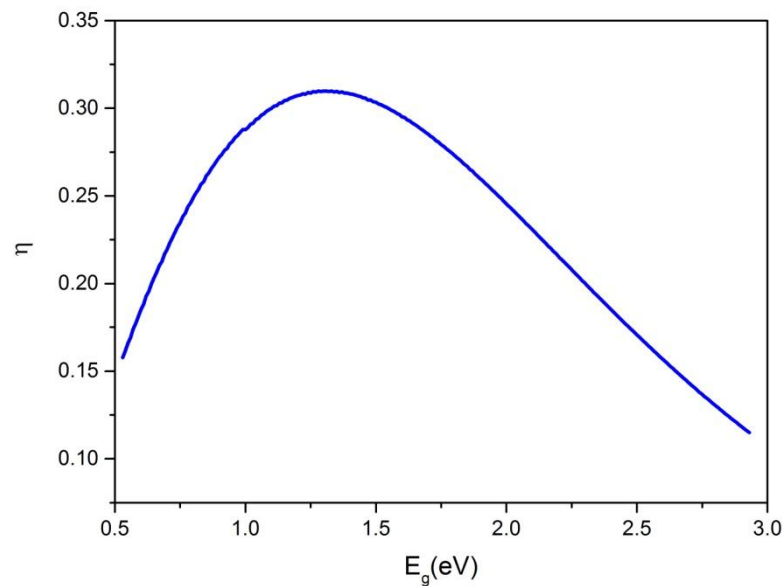
$$J_{sc} = e \int_0^{\infty} A(\hbar\omega) J_{foton,\hbar\omega} d(\hbar\omega), \quad (2.14)$$

gdzie $A(\hbar\omega)$ jest równe 0 dla $\hbar\omega < E_g$ i 1 dla $\hbar\omega \geq E_g$. Z drugiej strony prąd nasycenia jest wynikiem przepływu przez złącze nośników mniejszościowych, których koncentracja jest uwarunkowana procesami generacyjno-rekombinacyjnymi wywołanymi promieniowaniem równowagowym. Szybkość rekombinacji promienistej na jednostkę powierzchni ogniwa o temperaturze T_c wg zasady równowagi szczegółowej jest równa gęstości powierzchniowej strumienia fotonów promieniowania termicznego absorbowanego przez powierzchnię ogniwa.

Tu należy uwzględnić, że termiczna emisja fotonów zachodzi z dwóch powierzchni, oświetlanej i nieoświetlanej oraz przyjąć, że ogniwo ma temperaturę otoczenia. Wtedy prąd nasycenia wyraża wzór:

$$J_S = \frac{2\pi}{4\pi^3 \hbar^3 c^2} \int_0^{+\infty} A(\hbar\omega) \frac{(\hbar\omega)^2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} d(\hbar\omega) = \int_{E_g}^{+\infty} \frac{(\hbar\omega)^2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} d(\hbar\omega). \quad (2.15)$$

Zarówno J_{sc} jak i J_S zależą od szerokości przerwy energetycznej ogniwa. Shockley i Queisser w swojej pracy z 1961 roku przedstawili zależność maksymalnej wydajności ogniwa oświetlanego ciałem czarnym o temperaturze 6000 K i wypełniającym kąt bryłowy $6,8 \cdot 10^{-5}$ sr. Taką sytuację przedstawia rysunek 2.3.



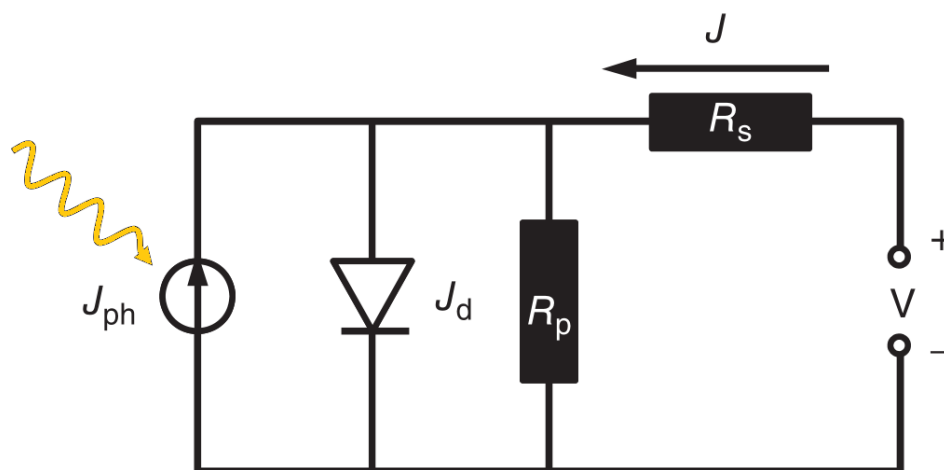
Rys. 2.3. Maksymalna sprawność idealnego jednozłączowego ogniwa półprzewodnikowego w funkcji szerokości przerwy wzbronionej półprzewodnika przy oświetleniu promieniowaniem ciała doskonale czarnego o temperaturze 6000 K i wypełniającym kąt bryłowy $6,8 \cdot 10^{-5}$ sr.

Jak widać, maksymalna wydajność idealnego ogniwa fotowoltaicznego oświetlanego światłem pochodzącym od ciała doskonale czarnego o temperaturze 6000 K imitującego tarczę słoneczną osiąga 31 % przy optymalnej przerwie energetycznej równej 1,33 eV. Rysunek 2.3 jest jednocześnie wskazówką, jaka jest górna granica sprawności jednozłączowych ogniw słonecznych przy określonej przerwie energetycznej półprzewodnika. Warto tu podkreślić, że ogniwa fotowoltaiczne mogą być również wykorzystywane przy innych niż Słońce źródłach światła. W takich przypadkach analizę maksymalnej wydajności konwersji energii można przeprowadzić również według powyższej procedury, ale należy wziąć pod uwagę właściwe widmo źródła promieniowania elektromagnetycznego [9, 10].

2.5. Oporności pasożytnicze ogniw fotowoltaicznych

Wydajności rzeczywistych ogniw fotowoltaicznych zawsze są mniejsze niż limit Shockleya-Queissera. Taka sytuacja może wynikać z wielu różnych przyczyn, na przykład z częściowego odbicia padającego promieniowania czy też nagrzewanie się ogniwa w czasie pracy. Istotnym jest analiza tych efektów i odpowiednie ich zminimalizowanie.

Wśród istotnych przyczyn ograniczających sprawność ogniw fotowoltaicznych szczególną uwagę poświęca się opornościom pasożytniczym ogniw. W ogólności oporności pasożytnicze dzieli się na pasożytniczą oporność szeregową (R_s) i pasożytniczą oporność równoległą (R_p). Pierwsza z nich może być związana z rezystancją obszaru neutralnego półprzewodników oraz z rezystancją elektrod ogniwa i w dobrych ogniwach wielkość ta powinna mieć jak najmniejszą wartość. Druga, natomiast, to rezystancja zwierające złącze p-n, która może być efektem rekombinacji bezpromienistej na domieszkach, i w dobrych ogniwach ta wielkość powinna być jak największa.



Rys. 2.4. Zastępczy układ elektryczny Shockley'a dla rzeczywistego ogniwa fotowoltaicznego, V – napięcie na końcówkach ogniwa, J – prąd generowany przez ogniwo, J_d – prąd ciemny, R_s – rezystancja szeregową, R_p – rezystancja równoległą. Opracowano na podstawie [1].

W rzeczywistych ogniw prąd zwarcia jest zawsze mniejszy niż w układzie idealnym. Wzór (2.9) jest prawdziwy tylko, gdy pasożytnicza rezystancja zwierająca złącze ma nieskończoną wartość, tj. $R_p = \infty$. W przypadku skończonej wartości R_p prąd zwarcia jest mniejszy od J_{ph} podanego wzorem (2.5).

Jeżeli rezystancja pasożytnicza równoległa (R_p) i rezystancja pasożytnicza szeregową (R_s) mają charakter omowy, tzn. że ich wartości nie zmieniają się z napięciem, bynajmniej przy niewielkich wartościach napięcia, to relacja między gęstością prądu fotowoltaicznego a napięciem fotowoltaicznym ogniwa przyjmuje postać:

$$J(V) = J_s \left[\exp\left(\frac{e(V - J(V)R_s)}{kT}\right) - 1 \right] - J_{ph} + \frac{V - J(V)R_s}{R_p} \quad (2.15)$$

Rysunek 2.4 przedstawia układ zastępczy rzeczywistego ogniwa fotowoltaicznego z uwzględnieniem pasożytniczych rezystancji.

Rozdział 3

Zjawisko fotowoltaiczne w układach organicznych

3.1. Własności optyczne i elektryczne materiałów organicznych

Zasadniczą różnicą między półprzewodnikami nieorganicznymi a organicznymi, mającą znaczący wpływ na ich własności optyczne i elektryczne, jest struktura przestrzenna warstwy wytworzonego półprzewodnika. Nieorganiczne półprzewodniki tworzą struktury krystaliczne złożone z pojedynczych atomów, które związane są wiązaniami kowalencyjnymi bądź jonowymi. Natomiast struktura krystaliczna półprzewodnika organicznego złożona jest z pojedynczych molekuł, które przyciągają się wzajemnie siłami van der Waalsa. Brak silnego oddziaływania międzymolekularnego sprawia, że własności pojedynczej molekuly przekładają się na absorpcję i luminescencję półprzewodnika [1]. Determinuje to również charakter procesów konwersji energii i transportu nośników ładunku [3, 11, 12].

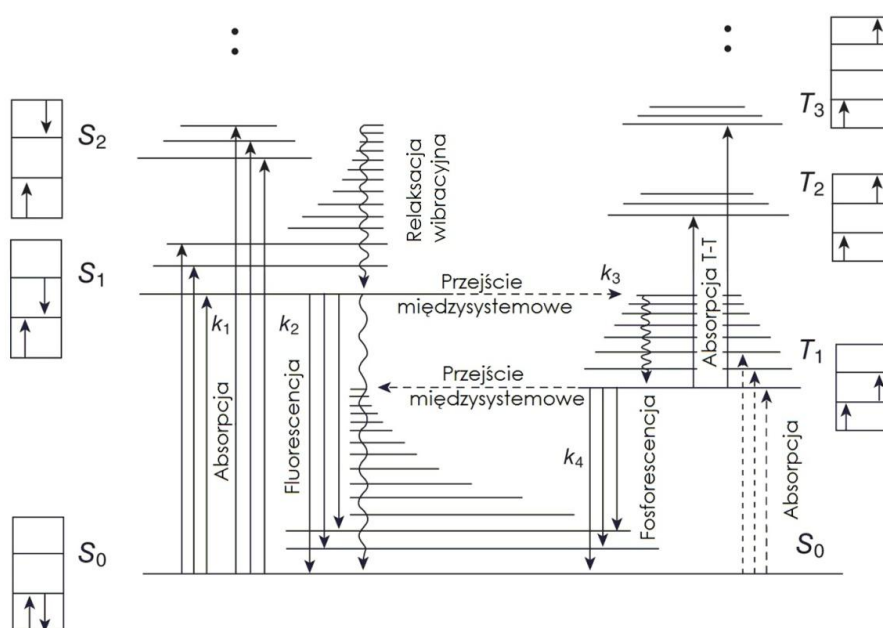
3.1.1. Wzbudzone stany elektronowe w materiałach organicznych

Wiązania w cząsteczkach pomiędzy tworzącymi ją atomami powstają w wyniku nakładania się orbitali atomowych. Dla dwuatomowej cząsteczki takich samych atomów z nakładania się dwóch orbitali typu s powstają dwa orbitale: wiążący σ oraz antywiązący σ^* . Orbitale te różnią się energią, przy czym orbital wiążący charakteryzuje się niższą energią od wyjściowych orbitali atomowych, a orbital antywiązący wyższą. Wiązania chemiczne realizowane za pomocą elektronów orbitali p_x lub p_z powstające przez boczne nakładanie się tych orbitali, gdzie oś y jest kierunkiem zbliżania się atomów, polegają na utworzeniu się wiążących i antywiązących orbitali cząsteczkowych π i π^* . Z orbitali p_x dwóch atomów powstają dwa molekularne orbitale: π i π^* .

W przypadku najprostszego związku aromatycznego jakim jest benzen, na który składa się sześć atomów węgla w pierścieniu, każdy atom węgla tworzy wiązanie z jednym atomem wodoru oraz wiązania podwójne i pojedyncze z sąsiadującymi atomami węgla. W takim

pierścieniu każdy atom węgla tworzy trzy orbitale sp^2 oraz jeden orbital p_z . Wynikiem nakładania się tych orbitali jest sześć orbitali molekularnych o różnych energiach: trzy orbitale π , które w stanie podstawowym są obsadzone przez elektrony, oraz trzy antywiążące orbitale π^* [1].

Na energię całkowitą pojedynczej molekuly składają się cztery rodzaje energii: translacyjna, rotacyjna, oscylacyjna i elektronowa [1, 13]. W stanie podstawowym cząsteczka ma możliwie najniższą energię spośród dostępnych stanów energetycznych. Wzbudzeniem molekuly nazywamy przejście ze stanu podstawowego do stanu o wyższej energii w wyniku zaabsorbowania porcji energii przez tę molekulę. Najmniej złożonym procesem wzbudzenia jest przejście do wyższego stanu elektronowego wywołane absorpcją fotonu.



Rys. 3.1. Diagram Jabłońskiego. Opracowano na podstawie [11, 14].

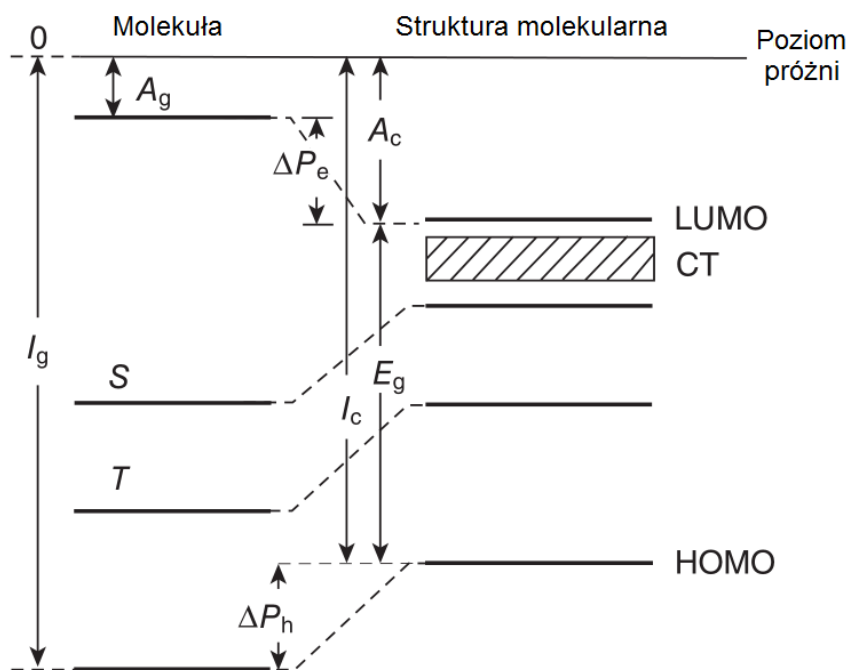
Molekuly organiczne zbudowane są z dużej ilości atomów i elektronów, najczęściej szkielet cząsteczki tworzy kilkadziesiąt atomów węgla ułożonych w pierścieniu bądź łańcuch, co przekłada się na ogromną ilość dostępnych molekularnych stanów elektronowych. Są to stany równowagi termodynamicznej i stany wzbudzone. Przejście ze stanów wzbudzonych do stanu równowagi termodynamicznej związane jest z przekazaniem energii wzbudzenia do otoczenia molekuly w wyniku wystąpienia różnych procesów dezaktywacyjnych takich jak:

- przejścia w układzie stanów wibracyjnych, tzw. relaksacja wibracyjna,
- przejścia w wyniku, których emitowane są fotony, czyli przejścia promieniste,
- przejścia międzysystemowe pomiędzy układem stanów singletowych i układem stanów trypletowych.

Miarą prawdopodobieństwa przejść są stałe szybkości, oznaczone najczęściej literą k , mające wymiar 1/s. Oczywiście jednocześnie operować może kilka procesów dezaktywacyjnych, ale dominować będzie ten, dla którego stała szybkości k jest największa [1, 11].

Rysunek 3.1 przedstawia tzw. diagram Jabłońskiego, na którym symbolicznie w postaci linii poziomych przedstawiono energie stanów elektronowych i wibracyjnych. Pionowe strzałki oznaczają przejścia z absorpcją lub emisją fotonów, a poziome przejścia międzysystemowe. Zaznaczono również procesy relaksacji wibracyjnej. Po lewej stronie rysunku umieszczono poziomy singletowe S_0, S_1, S_2 , a po prawej trypletowe T_1, T_2, T_3 . Z elektronowymi stanami singletowym i trypletowymi stowarzyszone są stany wibracyjne. Proces relaksacji wibracyjnej jest bardzo szybki i stała szybkości k dla tego procesu zawiera się w przedziale $10^{14} - 10^{11}$ 1/s [15]. Strzałki na diagramie właściwym oznaczają zmianę energii elektronowej, przy czym linia ciągła oznacza przejście promieniste, linia falowana oznacza relaksację wibracyjną, linia przerywana pozioma oznacza przejście międzysystemowe, a linia przerywana pionowa oznacza absorpcję o małej wydajności, co jest związane ze zmianą multipletowości stanu. Symbol k oznacza stałą szybkości, z jaką przejście następuje.

Wyróżnia się dwa rodzaje przejść bezpromienistych, konwersja wewnętrzna i przejście międzysystemowe. Konwersja wewnętrzna, jest procesem bezpromienistym w którym zmianie nie ulega multipletowość stanu. Konwersja wewnętrzna jest procesem izoenergetycznym i polega na przejściu z podstawowego stanu wibracyjnego wzbudzonego elektronowego stanu S_{n+1} do wzbudzonego wibracyjnie elektronowego stanu S_n . Po konwersji wewnętrznej może nastąpić szybka relaksacja wibracyjna do podstawowego stanu wibracyjnego stanu S_n . Przejścia $S_n \rightsquigarrow S_1$ oraz $T_n \rightsquigarrow T_1$ zachodzą bardzo szybko, co podyktowane jest ich bardzo dużą stałą szybkości ($k_{icSS} = k_{icTT} \approx 10^{12} - 10^{13}$ 1/s [14]), podczas gdy przejście $S_1 \rightsquigarrow S_0$ w ma bardzo małą stałą szybkości i przegrywa współzawodnictwo z procesem fluorescencji o stałej szybkości rzędu 10^8 1/s. Przejście międzysystemowe w odróżnieniu od konwersji wewnętrznej dotyczy przejścia pomiędzy stanami wzbudzonymi o różnej multipletowości. Przejście $T_1 \rightsquigarrow S_1$ współzawodniczy z procesem fosforescencji. Przejście $S_1 \rightsquigarrow T_n$ obniża wydajność kwantową procesu fluorescencji, podczas gdy przejście $T_1 \rightsquigarrow S_1$ prowadzi do tak zwanej opóźnionej fluorescencji – sytuacji, w której stan wzbudzony T_1 przechodzi na drodze bezpromienistej w stan S_1 o podobnej energii, a ze stanu S_1 następuje przejście promieniste do stanu S_0 .



Rys. 3.2. Elektronowe poziomy energetyczne molekuly i krystalicznej struktury molekularnej. Opracowano na podstawie [11, 14].

Różnorodność dostępnych struktur molekularnych wynika jednoznacznie z dużego zasobu materiałów molekularnych, różniących się nie tylko pod względem krystalograficznym, ale też i własności fizycznych. Najczęściej stałe sieci krystalicznej molekularnych organicznych kryształów są około dziesięciokrotnie większe od stałych sieci kryształów atomowych. Jest to związane z rozmiarami molekuł i słabymi oddziaływaniami między molekułami. Konsekwencją takiej sytuacji jest stosunkowo mała różnica między strukturą poziomów energetycznych indywidualnych molekuł a strukturą pasm energetycznych kryształów molekularnych, co pokazuje rysunek 3.2. W pojedynczej molekule wyróżnia się następujące formy energii dla elektronów walencyjnych: energia jonizacji I_g , poziom wzbudzony trypletowy T i singletowy S oraz powinowactwo elektronowe molekuly A_g . Zgodnie z teorią Koopmansa poziom energetyczny odpowiadający energii jonizacji cząsteczki jest nazywany poziomem $HOMO$, czyli najwyższym obsadzonym orbitalem molekularnym, $I_g = -E_{HOMO}$. Zaś poziom energetyczny odpowiadający powinowactwu elektronowemu jest określany mianem poziomu $LUMO$, najniższego nieobsadzonego orbitalu molekularnego, $A_g = -E_{LUMO}$ [11, 14, 16].

W cząsteczce oddziaływania między elektronami zajmującymi różne orbitale są znacznie silniejsze niż w przypadku elektronów w paśmie przewodnictwa i walencyjnym nieorganicznego półprzewodnika. Ta różnica wywodzi się z dwóch zasadniczych aspektów kwantowo-mechanicznych: oddziaływanie wymienne K , obniżające energię stanu trypletowego oraz oddziaływanie pochodzące od całki nakrywania się elektronów J , energia ta wywodzi się

zasadniczo z elektrostatycznego oddziaływania kulombowskiego. Te interakcje przekładają się na znaczącą różnicę między stanem wzbudzonym a zjonizowaną cząsteczką.

Pomiędzy molekułami w fazie stałej półprzewodnika organicznego występują słabe oddziaływania międzycząsteczkowe, wiązania van der Waalsa, które wywołane są fluktuacjami gęstości ładunku w strukturze krystalicznej. Taka fluktuacja powoduje powstanie chwilowego dipola, a to z kolei wywołuje przyciąganie się molekuł. Ze względu na niskie interakcje, półprzewodniki organiczne w fazie skondensowanej klasyfikowane są jako materia miękka. Główne właściwości spektroskopowe wytworzonych warstw organicznych pokrywają się w dużym stopniu z właściwościami pojedynczej cząsteczki. Dlatego też pojęcia *HOMO* i *LUMO* odnoszą się również do pozycji pasm energetycznych w fazie skondensowanej [17]. Pasma te są rozumiane jako pasma transportowe dla swobodnych nośników ładunku, odpowiednio dziur i elektronów, a różnica między poziomami tych pasm nazywana jest transportową lub elektronową przerwą energetyczną $E_g^{transport} = LUMO - HOMO$.

Rysunek 3.2 pokazuje, co dzieje się z poziomami *HOMO* i *LUMO* pojedynczej molekuly, gdy zostanie otoczona sąsiadującymi cząsteczkami. Wartości te przesuwają się, zmniejszając tym samym transportową przerwę energetyczną. Zmniejszeniu może też ulec optyczna przerwa energetyczna, rozumiana jako $E_g^{opt} = E(S_1) - HOMO$. Zmniejszenie to jest wywołane efektem polaryzacyjnym, P_e i P_h , wynikającym z ekranowania elektrostatycznego. Dlatego łatwiej jest usunąć elektron z cząsteczki w strukturze krystalicznej, ponieważ elektrony z jej otoczenia częściowo ekranują ładunek dodatni rdzenia. Dla wysoko uporządkowanej molekularnej struktury krystalicznej, energie stanów wzbudzonych rozszczepiają się z powodu nakładania się funkcji falowych i tworzą się wąskie pasma stanów wzbudzonych. Gdy poziomy *S* i *T* w kryształach są odpowiednio szerokie, tworzą one wspólne pasma energetyczne dla ekscytonów singletowych i trypletowych, zaś pod pasmem *LUMO* poziomy elektronowe mogą tworzyć ekscytony *CT*, czyli ekscytony z przeniesieniem ładunku [18]. Jednak, układy organiczne często tworzą struktury amorficzne, gdzie uporządkowanie ma charakter lokalny, wówczas i powstałe uwspólnione pasma energetyczne będą miały charakter lokalny, obejmujący swoim zasięgiem najbliższe sąsiadujące molekuly, a to przekłada się na izotropowy charakter własności optycznych i elektrycznych [19].

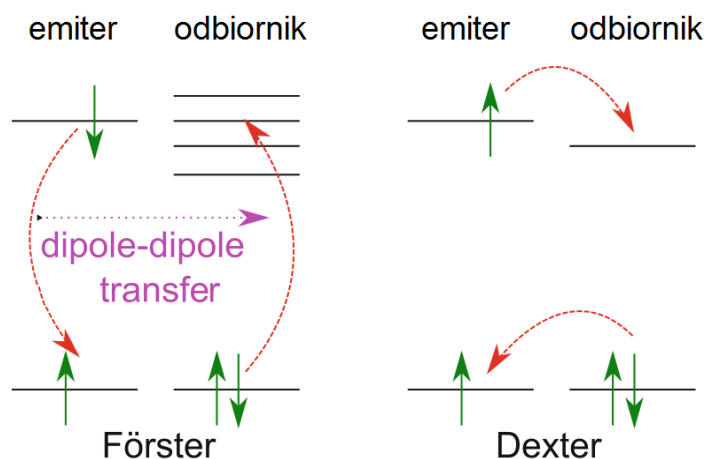
3.1.2 Transport energii w materiałach organicznych

Generacja swobodnych nośników ładunku w strukturach molekularnych odbywa się w sposób pośredni z wykorzystaniem ekscytonów. Ekscytonem nazywa się mobilny stan wzbudzenia w molekularnej sieci krystalicznej. Taki stan może powstać w procesie relaksacji stanu wzbudzonego, wywołanego absorpcją fotonu przez cząsteczkę. Jest to para

różnoimiennych ładunków związanych oddziaływaniem kulombowskim. Poprzez różną naturę fizyczną ekscytonów wyróżnia się:

- ekscytony Frenkla, gdzie ładunki są zlokalizowane w obrębie jednej molekuly, a wiązanie elektrostatyczne pomiędzy nimi jest silne; są one neutralne elektrycznie i mogą przenosić się na sąsiednią cząsteczkę,
- ekscytony Wanniera, które charakteryzują się słabym oddziaływaniem kulombowskim pomiędzy ładunkami, znajdującymi się na różnych molekułach, nazywane też są ekscytonami wodoropodobnymi; w strukturach organicznych takich ekscytonów nie obserwuje się,
- ekscytony CT (ekscytony charge-transfer) są typem pośrednim, charakteryzującym się tym, że odległość pomiędzy skorelowanymi ładunkami nie przekracza podwójonej stałej sieciowej. Zazwyczaj ładunki te znajdują się na sąsiednich molekułach.

Transport ekscytonu Frenkla jako neutralnej quasi-cząstki można opisać jako dyfuzyjny ruch pomiędzy jedną cząsteczką (emiterem) a sąsiadującą z nią molekułą (odbiornikiem). Zgodnie ze złotą zasadą Fermi'ego, prawdopodobieństwo przejścia jest zdeterminowane przez potencjały oddziaływania elektrostatycznego i wymiany elektronów. Pierwszy z nich odpowiada za tzw. mechanizm Förstera, a drugi za transfer energii Dextera. Transfer Förstera zachodzi w oparciu o oddziaływanie dipol-dipol, podczas którego zachowane są całkowite spiny obu molekuł biorących udział w takim transferze, co zostało przedstawione schematycznie na rys. 3.3, i charakteryzujące się spektralnym nakładaniem się widma emisji i absorpcji emitera i odbiornika. Ze względu na fakt, że stan podstawowy jest zazwyczaj stanem singletowym, transfer Förstera jest możliwy tylko w przypadku ekscytonów singletowych. Transfer energii Förstera jest krótkozasięgowy, dotyczy sąsiadujących cząsteczek, w przeciwieństwie do aktów emisji i ponownej reabsorpcji fotonu, gdzie wymiana energii zachodzi na makroskopowe odległości. Transfer Dextera nie wymaga dozwolonych przejść między emiterem a odbiornikiem. Elektrony mogą być wymieniane za pomocą nakładania się funkcji falowej pomiędzy najbliższymi sąsiadami z zależnością wykładniczo malejącą wraz z odległością. Proces ten można rozumieć jako jednoczesny transfer elektronu i dziury do sąsiedniej niewzbudzonej cząsteczki, podczas którego zachowany jest całkowity spin obu cząsteczek, stąd stan trypletowy może również migrować w ten sposób. Organiczne materiały wykorzystywane w ogniwach słonecznych wykazują transfer energii Förstera zachodzący na obszarze 5-40 nm, który jest znacznie większy niż zakres, w którym zachodzi pojedynczy transfer Dextera [11]. W ten sposób transport ekscytonów można opisać wieloetapowym procesem dyfuzji. Również transfer energii Förstera może być istotny w procesach konwersji energii słonecznej.



Rys. 3.3. Mechanizmy Förstera i Dextera transferu energii. Opracowano na podstawie [11].

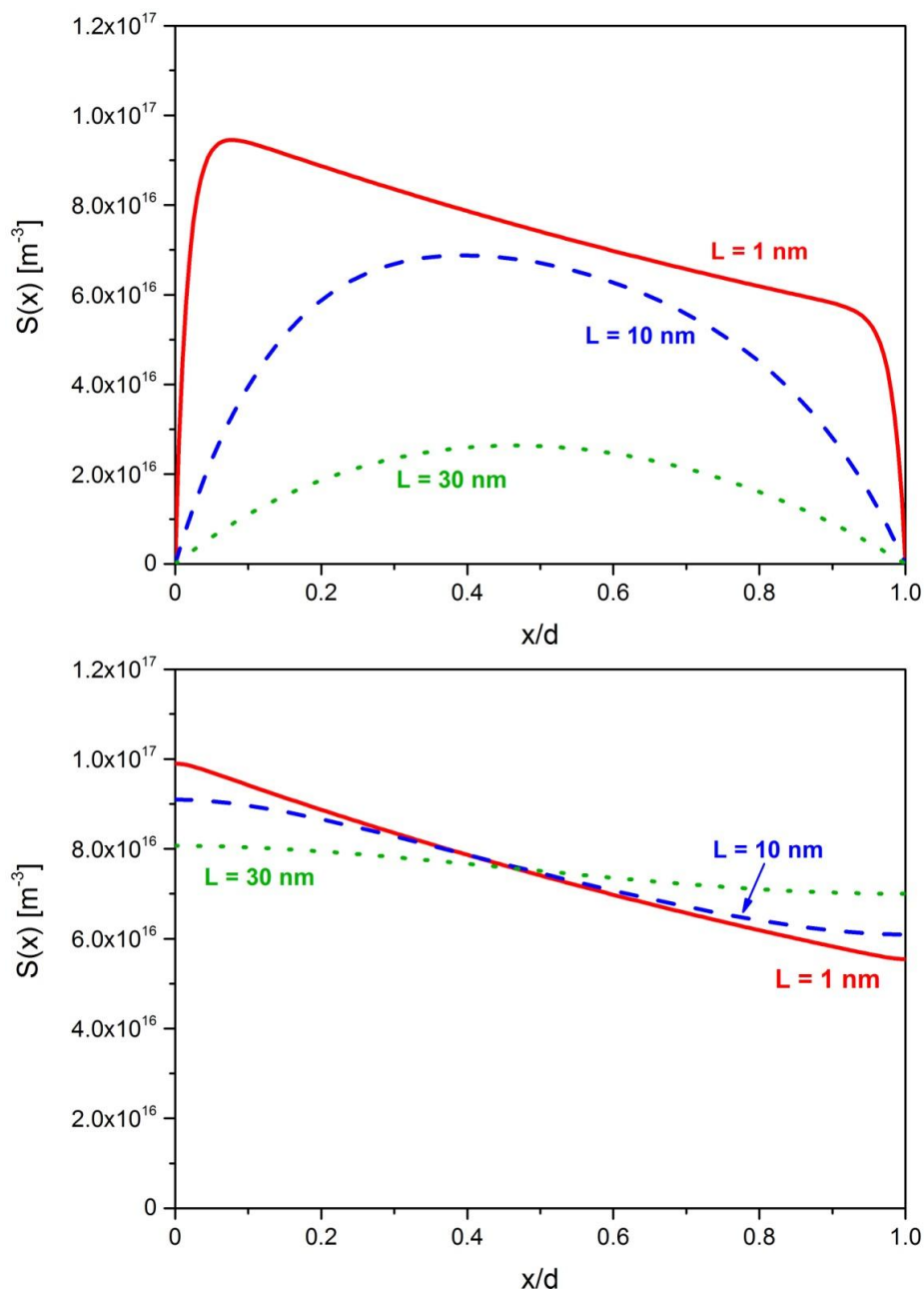
Dyfuzyjny ruch ekscytonów decyduje o rozkładzie przestrzennym koncentracji ekscytonów. Jeżeli ekscytony są generowane skutkiem absorpcji fotonów promieniowania padającego na warstwę organiczną, to ich stacjonarny rozkład będzie rozwiązaniem równania ciągłości:

$$0 = \kappa I_o \exp(-\kappa x) - k_s S - D_S \frac{d^2 S}{dx^2}, \quad (3.1)$$

gdzie S jest koncentracją ekscytonów, κ jest liniowym współczynnikiem absorpcji, I_o jest gęstością strumienia fotonów wnikających do warstwy, k_s jest prawdopodobieństwem zaniku ekscytronów w jednostce czasu często nazywanym stałą szybkości zaniku ekscytonów i wielkość ta jest równa odwrotności średniego czasu życia ekscytonów, a D_S jest współczynnikiem dyfuzji ekscytonów związanym ze średnią drogą dyfuzji ekscytonów L_S i stałą szybkości zaniku ekscytonów równaniem:

$$D_S = L_S^2 k_S. \quad (3.2)$$

W równaniu (3.1) pierwszy wyraz po prawej stronie wyraża szybkość generacji ekscytonów w jednostce objętości. Tu należy podkreślić, że taka postać generacji ekscytonów jest odpowiednia, jeżeli każdy absorbowany foton generuje jeden ekscyton i żaden inny proces nie uczestniczy w absorpcji fotonów. Drugi wyraz po prawej stronie wyraża szybkość zaniku ekscytonów w jednostce objętości. Jest to proces naturalny, dla którego stała szybkości zależy od rodzaju ekscytonów. Dla ekscytonów singletowych wielkość ta jest rzędu 10^8 s^{-1} . Ostatni wyraz po prawej stronie powyższego równania przedstawia proces dyfuzji ekscytonów. Ponieważ ekscytony w ciągu swojego życia mogą się poruszać dyfuzyjnie w materiale organicznym, występowanie gradientu koncentracji ekscytonów prowadzi do przepływu ekscytonów z obszaru o większej koncentracji ekscytonów do obszaru o mniejszej koncentracji.



Rys. 3.4. Rozkład koncentracji ekscytonów w warstwie o grubości $d=60$ nm i liniowym współczynniku absorpcji $\kappa=10^5$ cm^{-1} , do której wnika od strony lewej wiązka fotonów o gęstości $I_0=10^{14}$ ($cm^2 \cdot s^{-1}$). Czas życia ekscytonów wynosi 10^{-8} s, a droga dyfuzji 1 nm (czerwona ciągła linia), 10 nm (niebieska kreskowana linia) lub 30 nm (zielona kropkowana linia). Górny wykres przedstawia przypadek silnego wygaszania na powierzchniach ($s_1=s_0=10^8$ m/s), a dolny brak wygaszania na powierzchniach ($s_1=s_0=10^{-8}$ m/s).

Jeżeli do jednorodnej warstwy o grubości d i współczynniku absorpcji κ wnika strumień fotonów o gęstości I_0 , to o rozkładzie przestrzennym ekscytonów wewnątrz warstwy decydują powierzchnie zewnętrzne, a dokładniej procesy jakie na nich zachodzą. Są one uwarunkowane ośrodkiem kontaktującym się z powierzchniami warstwy, w której są generowane ekscytony. Można tu przyjąć, że ekscytony docierające do powierzchni ulegają szybkiemu zanikowi, gdy

zachodzi silny proces powierzchniowego wygaszania ekscytonów. Możliwym jest też występowanie skrajnie przeciwnej sytuacji, gdy powierzchnia graniczna nie skraca czasu życia docierających ekscytonów, tzn. nie występuje wygaszanie ekscytonów na powierzchni. Jeżeli powierzchnie graniczne warstwy występują w $x=0$ i $x=d$, to warunki brzegowe związane z tymi powierzchniami można zapisać jako [20, 21]:

$$D_S \frac{dS}{dx} \Big|_{x=0} = s_0 S(0) \quad \text{i} \quad D_S \frac{dS}{dx} \Big|_{x=d} = -s_1 S(d) \quad , \quad (3.3)$$

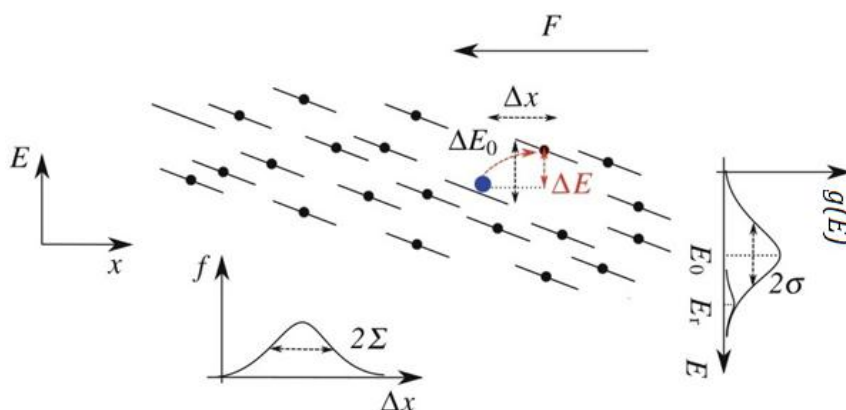
przy czym s_0 i s_1 są stałymi szybkość wygaszania ekscytonów przez powierzchnie graniczne warstwy. Rys. 3.4 przedstawia rozkład ekscytonów w warstwie organicznej o grubości 60 nm i $\kappa=10^5 \text{ cm}^{-1}$, przy $k_s=10^{-8} \text{ s}$. U góry przedstawiony jest przypadek silnego wygaszania ekscytonów, a poniżej braku wygaszania ekscytonów na powierzchniach.

3.1.3 Transport ładunku w materiałach organicznych

W półprzewodnikach organicznych elektrony są zdelokalizowane w skali intramolekularnej (w obrębie cząsteczki) w obrębie orbitali π . Jednak w strukturze amorficznej organicznych ciał stałych elektronowe orbitale π sąsiednich molekuł nakładają się, wówczas swobodne nośniki ładunku są zlokalizowane między cząsteczkami [1]. Wobec czego każdy taki orbital może brać udział w hoppingowym przemieszczaniu się nośników ładunku w strukturze. Najbardziej popularnym modelem opisującym taki transport ładunku jest model Bässlera wykorzystujący rozkład stanów energetycznych Gaussa w opisie transportu hoppingowego. Schemat takiego transportu przedstawia rysunek 3.5. Gęstość stanów w tym modelu przedstawić można z pomocą równania:

$$g(E) = \frac{N_{stanów}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (3.4)$$

gdzie, E_0 jest energią środkową gęstości stanów, $N_{stanów}$ stanowi ilość dostępnych transportowych poziomów energetycznych, zaś σ oznacza szerokość rozkładu normalnego.



Rys. 3.5. Schemat transportu hoppingowego. Opracowano na podstawie [1].

Transport nośników ładunku w organicznych układach fotowoltaicznych jest kluczowym mechanizmem w procesie konwersji energii, ponieważ wygenerowane swobodne nośniki ładunku w obszarze złącza donor/akceptor muszą dotrzeć do elektrod. Ruchliwość nośników może być uzależniona od struktury przestrzennej, temperatury, gęstości nośników ładunku czy wpływu pola elektrycznego.

Transport ładunku w pasmach transportujących, elektronów w LUMO i dziur w HOMO, można również scharakteryzować wykorzystując ruchliwość ładunku. Równania na gęstość prądu mają klasyczną postać:

- dla prądu elektronowego:

$$j = en\mu_e F + eD_e \frac{dn}{dx} \quad , \quad (3.5)$$

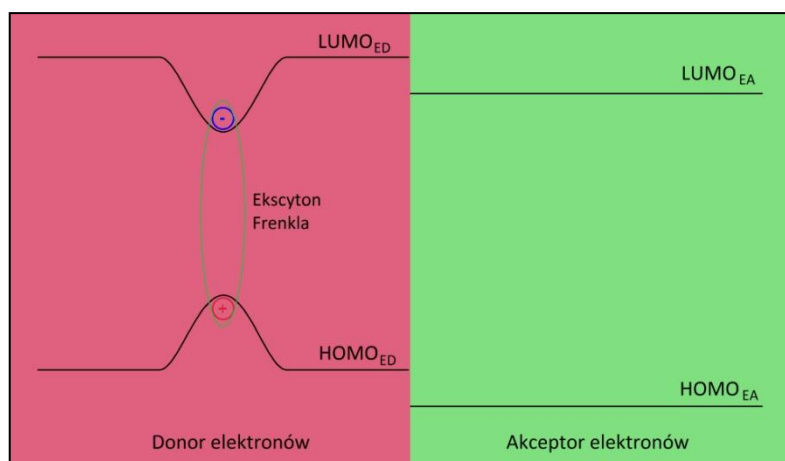
- i dla prądu dziurowego:

$$j = ep\mu_p F - eD_p \frac{dp}{dx} \quad , \quad (3.6)$$

gdzie n i p to koncentracje swobodnych elektronów i dziur, μ_n i μ_p to ruchliwości elektronów i dziur, F to natężenie pola elektrycznego, a D_n i D_p to współczynniki dyfuzji elektronów i dziur związane z ruchliwościami relacją Einsteina. Wartości ruchliwości nośników ładunku szacuje się na 10^{-1} - 10^{-5} $\text{cm}^2/(\text{Vs})$, a więc są one co najmniej cztery rzędy wielkości mniejsza od ruchliwości nośników ładunku w krystalicznym krzemie.

3.2. Etapy konwersji fotowoltaicznej w układach organicznych

Wysokie wartości liniowego współczynnika absorpcji materiałów organicznych w zakresie widzialnym są związane z generacją ekscytonów Frenkla. Ekscytony te charakteryzują się wysoką energią wiązania, której wartości są szacowane na 100-1000 meV [2]. Jest to za duża wartość, by dysocjacja ekscytonu była stymulowana termicznie. Stąd process dysocjacji ekscytonu wymaga obecności odpowiedniej międzypowierzchni z właściwym układem poziomów energetycznych. Powierzchnia ta jest tworzona przez materiały, które w organicznych ogniwach fotowoltaicznych nazywamy donorem elektronów (ED) i akceptorem elektronów (EA). Materiały wybierane do tych ról są selekcyonowane wg struktury elektronowej warstw, rys. 3.6.



Rys.3.6. Schemat ilustrujący właściwy układ poziomów energetycznych do wydajnej dysocjacji ekscytonów na międzypowierzchni ED/EA. Wygięcie poziomów transportowych, które może występować na złączu ED/EA, zostało pominięte.

Odpowiedni układ poziomów przy złączu ED/EA umożliwia ekscytonom docierającym do międzypowierzchni transformację w stan CT z elektronem na molekułe EA i stanem nieobsadzonym na molekułe ED. Jeżeli ten stan ulega wydajnej dysocjacji, to otrzymujemy elektron, który porusza się w EA poprzez $LUMO_{EA}$, i dziurę, która porusza się w ED poprzez $HOMO_{ED}$. Jeżeli warstwy ED i EA są zaopatrzone w odpowiednie selektywne elektrody, tj. EA w elektrodę zbierającą elektrony (ECE) i ED w elektrodę zbierającą dziury (HCE), to możemy powiedzieć, że mamy układ odpowiedni do generacji prądu fotowoltaicznego. Odpowiedni układ zapewnia dostateczną przerwę energetyczną pomiędzy LUMO w EA i HOMO w ED. Jednocześnie, HOMO w EA powinno leżeć poniżej HOMO w ED, a LUMO w ED powinno leżeć powyżej LUMO w EA.

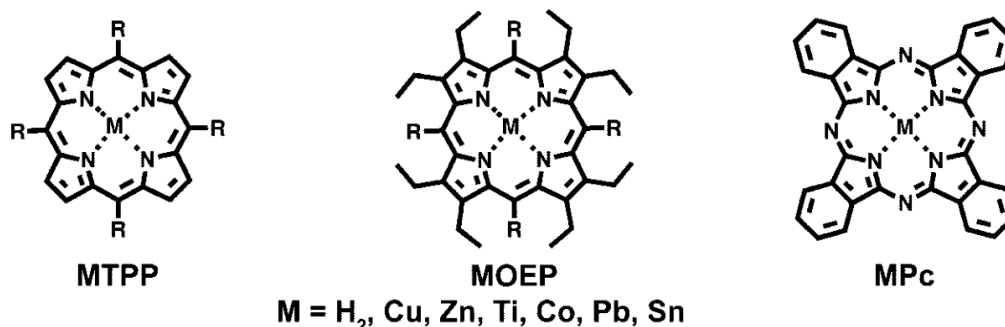
Kolejne etapy procesu konwersji strumienia fotonów na moc elektryczną w układach organicznych przedstawiają się następująco: 1 – absorpcja fotonów prowadząca do generacji ekscytonów w aktywnych warstwach, najczęściej w obu, w ED i EA, 2 – ruch dyfuzyjny ekscytonów w warstwach aktywnych, 3 – dysocjacja ekscytonów na międzypowierzchni ED/EA prowadząca do utworzenia stanu CT z elektronem na molekułe EA i stanem nieobsadzonym na molekułe ED, 4 – dysocjacja stanu CT i migracja nośników ładunku przez EA i ED, 5 – odbiór elektronów z EA przez ECE i dziur z ED przez HCE.

3.3. Charakteryzacja wybranych materiałów organicznych i struktur fotowoltaicznych

Molekularne półprzewodniki organiczne są znane i wykorzystywane od dziesiątek lat, charakteryzują się różnorodnymi własnościami fizykochemicznymi, elektrycznymi czy optycznymi, jednak jak dotąd tylko nieznaczna ich ilość znalazła zastosowanie praktyczne.

Przydatność danego materiału organicznego w urządzeniach fotowoltaicznych określa się przede wszystkim na podstawie takich własności jak: ruchliwość nośników ładunku, długość drogi dyfuzji ekscytonu, poziomu i zakresu absorpcji światła słonecznego, położenia poziomów HOMO i LUMO czy morfologii wytworzonej warstwy. Nie mniej istotne pozostają takie własności jak stabilność chemiczna warstwy organicznej, jej odporność na temperaturę czy na warunki atmosferyczne.

W pierwszych organicznych układach fotowoltaicznych jako materiały aktywne wykorzystywano organiczne półprzewodniki z grup porfiryń i ftalocyjanin. Są to syntetyczne odpowiedniki molekuly chlorofilu [22], charakteryzują się silnymi wiązaniami π , które odpowiadają za szybki transfer elektronu. Odznaczają się dużym współczynnikiem absorpcji w zakresie światła niebieskiego oraz w niewielkim stopniu w zakresie światła zielonego [18]. Materiały z grupy porfiryń najczęściej pełnią rolę donora elektronów w układach heterozłączowych, jednakże pod wpływem różnych podstawników czy atomu metalu w centrum molekuly, mogą one pełnić też rolę akceptorową.

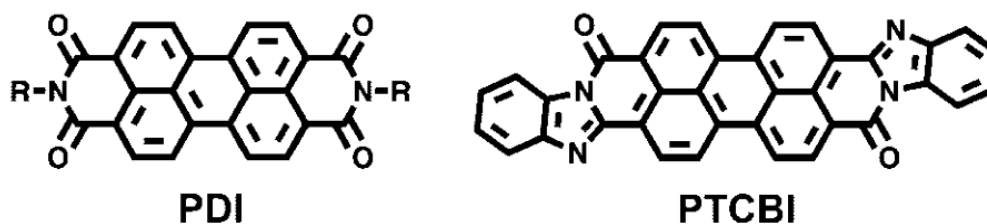


Rys. 3.7. Struktura chemiczna najczęściej używanych porfiryń: MTPP – metalotetrafenyloporfiryń, MOEP – metaloktaetyloporfiryń oraz ftalocyjanin MPc – metaloftalocyjanina.

Na rysunku 3.7 zostały zaprezentowane dwa przykłady najczęściej wykorzystywanych porfiryń w układach heterozłączowych. Cząsteczki porfiryń mają płaską strukturę, są odporne na działanie temperatury, wobec czego łatwo tworzy się warstwy za pomocą metody naparowania próżniowego. Porfiryńy łatwo można łączyć z powszechnie używanymi akceptorami w układy supramolekularne, których masa cząsteczkowa przekracza nierzadko 10000 u [22, 23]. Pomimo wielu zalet porfiryńy odznaczają się jednak niedużą wydajnością konwersji energii, ze względu na krótką drogę dyfuzji ekscytonów, nieprzekraczającą zazwyczaj 10 nm [18].

Cząsteczki ftalocyjanin mają planarną strukturę, podobną do molekuly porfiryńy, zawierającą większą ilość pierścieni aromatycznych. Rdzeniem tej molekuly są połączone cztery cząsteczki heterocyklicznego izomeru indolu, w którego centrum znajduje się zazwyczaj atom

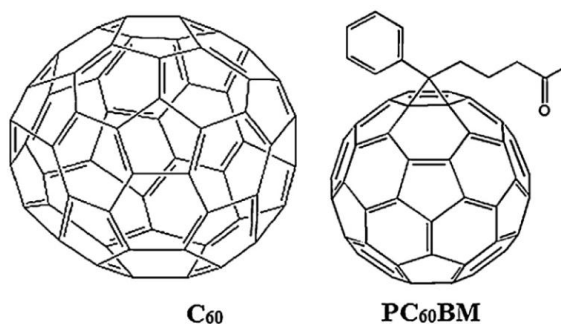
metalu, np. miedzi, cynku, tytanu, kobaltu [18]. Częsteczkę przykładowej ftalocyjaniny przedstawiono na rysunku 3.7. Ftalocyjaniny odznaczają się wyjątkową trwałością chemiczną i temperaturową. Charakteryzują się dużym współczynnikiem absorpcji w zakresie światła od żółtego do czerwonego oraz w niewielkim stopniu w zakresie bliskiej podczerwieni. Widmo absorpcji zależy silnie od atomu metalu w centrum cząsteczki oraz grup funkcyjnych do niej przyłączonych. Ma to również wpływ na własności elektryczne. Długość drogi dyfuzji ekscytonów w warstwach ftalocyjaniny zazwyczaj jest większa niż w przypadku warstw porfiryn, przy czym największa jest w przypadku ftalocyjaniny miedzi CuPc, ale nawet w takiej warstwie nie przekracza wartości 20 nm. Kolejną przewagą ftalocyjanin nad porfirynami jest większa ruchliwość dziur, zazwyczaj wynosi od $2 \cdot 10^{-5}$ do 10^{-4} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}$ [18]. Półprzewodniki na bazie ftalocyjaniny zazwyczaj mają właściwości donorowe, aczkolwiek przyłączenie odpowiednich grup funkcyjnych pozwala zmienić ten charakter na akceptorowy. Cząsteczki ftalocyjaniny mogą układać się w kolumny na poziomie supramolekularnym, co znacznie poprawia właściwości przewodzące tak wytworzonej warstwy półprzewodnika. Kolumnowy układ molekuł metaloftalocyjanin umożliwia delokalizację elektronów wzdłuż głównej osi kolumny poprzez nakładanie się na siebie orbitali π - π [24].



Rys. 3.8. Struktura chemiczna molekuly pochodnej perylenu: perylenodianina, gdzie R jest podstawnikiem funkcyjnym, molekula PTCBI – pochodna perylenu znana z ogniwa Tanga.

Równie popularne w fotowoltaice organicznej jak porfiryny czy ftalocyjaniny są półprzewodniki perylenowe, które powszechnie wykorzystywane są również jako barwniki organiczne. Cząsteczkę przykładowej pochodnej perylenu przedstawiono na rysunku 3.8. Takie molekuly zazwyczaj mają strukturę planarą. Te półprzewodniki charakteryzują się niską prężnością par oraz bardzo dobrą trwałością chemiczną w temperaturze pokojowej, wobec czego łatwo tworzy się warstwy wykorzystując metodę naporowania próżniowego [25]. Ponadto charakteryzuje je głęboko położony poziom *HOMO* i jednocześnie często nieduża optyczna przerwa energetyczna oraz silna absorpcja światła widzialnego. Półprzewodniki perylenowe odznaczają się dużym powinowactwem elektronowym oraz większą ruchliwością elektronów. Z tego powodu te molekuly są chętnie wykorzystywane w układach hybrydowych w połączeniu z polimerami jako komponent przewodzący elektrony [18].

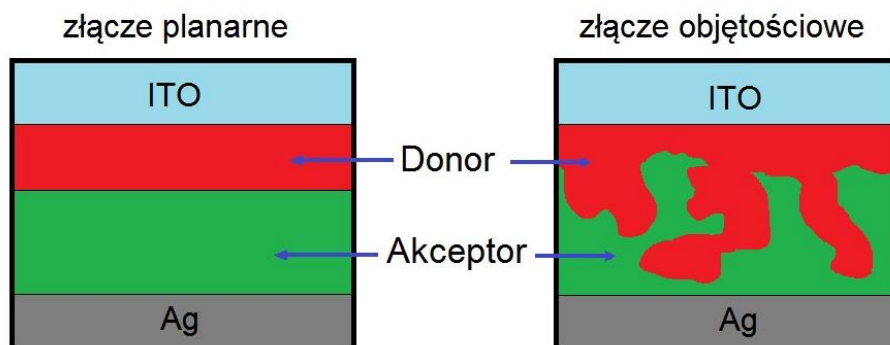
Kolejną grupą półprzewodników organicznych popularnych w fotowoltaice organicznej są fulereny, czyli molekuly składające się z parzystej liczby atomów węgla, tworzących zamkniętą, pustą w środku bryłę geometryczną. Fulereny C_{60} i C_{70} są najczęściej wykorzystywanymi akceptorowymi półprzewodnikami w organicznych układach fotowoltaicznych. Charakteryzują się dużą wartością ruchliwości elektronów w warstwie, sięgającą nawet $0,65 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [26]. Ponadto odznacza je niewielka energia reorganizacji pod wpływem przemieszczenia się elektronu po strukturze molekuly. Fakt ten wynika ze sferycznej geometrii cząsteczki, która sprawia też, że transport nośników ładunku nie zależy od kierunku ich przemieszczanie się [18]. Jednak absorpcja światła słonecznego jest wyraźnie gorsza niż w przypadku półprzewodników perylenowych czy ftalocyjaninowych. Cząsteczki fulerenów mogą być modyfikowane poprzez przyłączenie do ich powierzchni rozmaitych grup funkcyjnych. Do najpopularniejszych należy PCBM, czyli fuleren C_{60} z dołączonym estrem fenylobutaninu metylu, który charakteryzuje się wyraźnie lepszą absorpcją światła widzialnego niż C_{60} , szczególnie w zakresie bliskiej podczerwieni.



Rys. 3.9. Struktura chemiczna molekuly fulerenu C_{60} – buckminsterfulleren oraz fulerenu egzohedralnego PC₆₀BM.

3.4. Struktura organicznego ogniwa fotowoltaicznego

Wśród organicznych układów fotowoltaicznych złożonych z dwóch aktywnych półprzewodników organicznych wyróżnia się układy ze złączem planarnym i objętościowym, których zasadniczą różnicę przedstawia rys. 3.8. W układach planarnych półprzewodniki organiczne nałożone są na siebie jako cienkie warstwy, zaś w przypadku układów objętościowych oba te półprzewodniki są zmieszane i tworzą dwufazową warstwę obu materiałów aktywnych. Układy objętościowe mogą odznaczać się większą ilością aktów dysocjacji ekscytonowej ze względu na większą powierzchnię złącza ED/EA. W takim przypadku jednak trudno jest kontrolować morfologię warstwy i mogą powstawać obszary, gdzie jeden materiał jest otoczony drugim, a wówczas dochodzi w takich obszarach do nieuniknionej rekombinacji nośników ładunku.



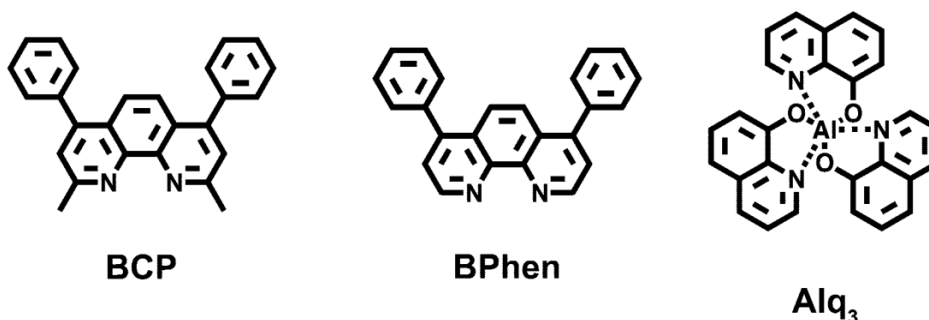
Rys.3.10. Organiczne układy fotowoltaiczne oparte na złączu dwóch materiałów organicznych: planarne – po lewej, objętościowe – po prawej.

W układach z planarnym heterozłączeniem generacja swobodnych nośników ładunku następuje w obszarze złącza ED/EA, co w konsekwencji powoduje duży gradient koncentracji nośników ładunku pomiędzy złączem a elektrodami, wytwarzając znaczny prąd dyfuzyjny [27, 28]. Można oczekiwać, że w takim przypadku przez warstwę donorową poruszają się dziury, zaś przez akceptorową elektrony i wówczas rekombinacja swobodnych nośników ładunku w obu warstwach będzie zanedbywalna. W warunkach rozwarcia elektrod obserwowane napięcie V_{oc} jest głównie uwarunkowane układem poziomów energetycznych $HOMO_{ED}$ i $LUMO_{EA}$.

W układach z objętościowym heterozłączeniem generacja swobodnych nośników ładunku następuje w całej objętości zmieszanej warstwy obu półprzewodników organicznych. Wobec czego profil koncentracji obu rodzajów nośników jest rozłożony na całej grubości warstwy, a prądy dyfuzyjne nośników ładunku są znikome w porównaniu do dryfu, wywołanemu elektrycznym polem wbudowanym wewnątrz warstw, które z założenia jest jednorodne w całej objętości warstwy. Transport dziur i elektronów zachodzi oddzielnie poprzez materiał ED i EA, a rekombinacja swobodnych nośników jest istotnym procesem obniżającym wydajność takiego ogniwa organicznego. Celem obniżenia wpływu tego procesu należy polepszyć separację faz donora i akceptora w warstwie, tak aby uprościć drogę dla nośników ładunku. Wobec czego stosuje się wygrzewanie takiego ogniwa [29] czy naprzemienne nanoszenie ultra cienkich warstw donora i akceptora [30].

W wielu przypadkach materiały organiczne nie tworzą kontaktu omowego z elektrodą, ponadto w obszarze takiego złącza zachodzi wygaszanie ekscytonów, wobec czego stosowane są warstwy buforowe, które poprawiają kontakt z elektrodą i ograniczają straty energii. Są to cienkie warstwy różnych materiałów organicznych i nieorganicznych. Do najpopularniejszych materiałów organicznych należą: BCP, BPhen czy Alq_3 [18, 31 - 33], których chemiczne wzory strukturalne zostały przedstawione na rysunku 3.11. Wśród popularnych warstw

nieorganicznych wprowadzanych między elektrodę i organiczną warstwę aktywną można wymienić takie materiały, jak MoO_3 , TiO_2 czy ZnO [32 - 36]. Poza tym warstwy buforowe ograniczają bariery potencjału dla ekstrakcji i wstrzykiwania nośników ładunku przez elektrody, przez co umożliwiają skuteczne zbieranie ładunku i poprawiają selektywność kontaktu.



Rys. 3.11. Struktura chemiczna molekuł: bathocuproiny – BCP, BPhen i Alq₃.

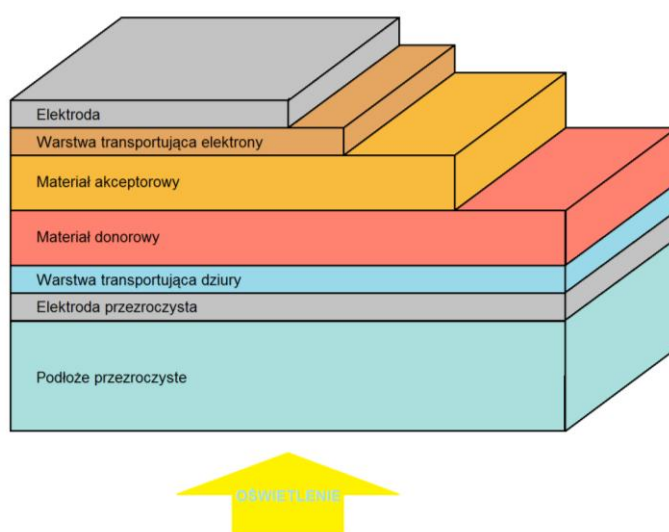
Właściwości warstw buforowych i ich wpływ na działanie ogniw słonecznych zależą od wielu czynników, takich jak materiał, z którego są wykonane, grubość warstwy, metody produkcji i inne materiały, z którymi są w kontakcie. Na przykład MoO_3 usprawnia zbieranie dziur na anodzie i wygładza powierzchnię ITO, co zapobiega powstawaniu zwarców w układzie fotowoltaicznym. Katodowe warstwy buforowe są materiałami mającymi szeroką przerwę energetyczną i wysokie wartości potencjału jonizacji, dzięki czemu ograniczają dysocjację ekscytonów na katodzie. Ponadto katodowa warstwa buforowa pełni rolę ochronną dla akceptorowej warstwy aktywnej podczas nanoszenia elektrody metodą naparowania próżniowego. Zapobiega wnikaniu gorących jonów metalicznej katody, które mogą powodować lokalne defekty struktury krystalicznej warstwy materiału organicznego [37]. Ponieważ ilość materiałów, które można zastosować jako warstwy buforowe, jest dość duża i wykazują one różne właściwości w zależności od tego w jakim układzie są zastosowane, optymalny wybór tych warstw nie jest trywialnym problemem.

Rozdział 4

Struktura i metoda wytwarzania badanych układów

4.1. Struktura badanych układów

Przedmiotem badań były fotowoltaiczne układy organiczne o planarnej strukturze. W takich układach międzypowierzchnia donor elektronów/akceptor elektronów jest płaska i wszystkie warstwy układu tworzą strukturę planarną. Strukturę wytworzonych układów przedstawiam rysunek 4.1.

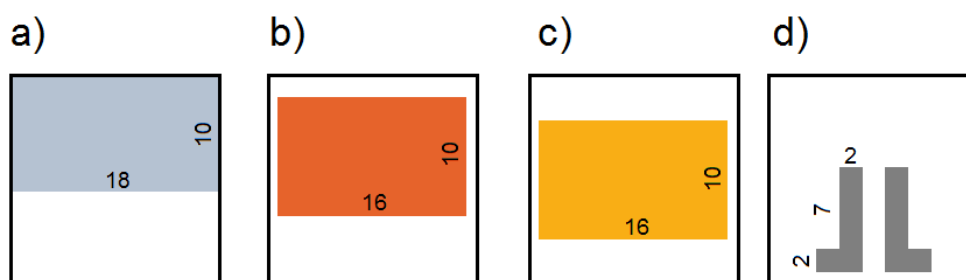


Rys. 4.1. Schematyczny przekrój badanych układów fotowoltaicznych.

Badane układy były wytwarzane na podłożu szklanym zaopatrzone w warstwę ITO. Warstwa ITO stanowiła elektrodę, której zadaniem była ekstrakcja dziur z materiału pełniącego rolę donora elektronów. Proces ten był wspierany przez cienką warstwę MoO_3 . Zadaniem elektrody Ag było natomiast zbieranie elektronów z materiału pełniącego rolę akceptora elektronów i ten proces był wspierany przez cienką, buforową warstwę BCP. Na rysunku 4.1 pokazany jest też kierunek oświetlenia układu.

4.2. Metoda wytwarzania układów

Układy zostały wytworzone na podłożach szklanych z naniesioną warstwą ITO o grubości ok. 200 nm, zakupionych od firmy PGO. Grubość każdej z płytek wynosiła 1 mm, zaś szerokość i długość to 18 mm. Podłoża te zostały poddane trawieniu w mieszaninie kwasów siarkowego i azotowego, celem pozostawienia na powierzchni szklanej warstwy ITO o wymiarach 10x18 mm, tak jak na rysunku 4.2 a). Przed umieszczeniem w systemie próżniowym podłoża były dodatkowo poddane czyszczeniu w płuczce ultradźwiękowej w alkoholu izopropylowym i acetonie, a następnie wysuszone w strumieniu gorącego powietrza.



Rys. 4.2. Schemat ułożenia warstw na podłożu szklanym: a) elektrody ITO, b) warstwy donora i buforowej MoO_3 , c) akceptora i buforowej BCP, d) elektrody metalicznej (wszystkie wymiary podano w mm).

Do wytworzenia układów zastosowano metodę próżniowego naparowania. Jest to odmiana fizycznego osadzania z fazy gazowej. Metoda ta jest często stosowaną do wytwarzania organicznych warstw półprzewodnikowych. Ta sama metoda była wykorzystana do nanoszenia elektrod metalicznych. Proces naparowania odbywał się w komorze próżniowej w warunkach wysokiej próżni (10^{-5} – 10^{-7} hPa) wytworzonej przez układ *Auto 306 Turbo Edwards* lub *Nano36 Kurt J. Lesker*. Niewielka ilość materiału była umieszczona w wyparowniku kwarcowym lub molibdenowym, którego temperatura była kontrolowana poprzez dobór natężenia płynącego prądu. Podłoża, na które miały zostać naniesione warstwy umieszczano na stoliku z maskami. Stolik ten i wyparowniki były oddzielone przesłoną, która była otwierana po osiągnięciu zakładanej temperatury w wyparowniku i zamykana automatycznie po osiągnięciu zakładanej grubości nanoszonej warstwy. Maski, dzięki którym nanoszona była warstwa materiału o zadanym kształcie, można było zmieniać bez zapowietrzania układu. Grubość warstwy była kontrolowana podczas procesu naparowania mikrowagą kwarcową. Wymiary otworów w maskach dla warstw buforowych i warstw organicznych wynosiły 10x16 mm, a otwory dla elektrody metalicznej miały kształt litery L o szerokości 2 mm, długości 4 mm i wysokości 9 mm, jak na rysunku 4.2 d). Na każdym podłożu były nanoszone dwie elektrody w kształcie litery L, dzięki czemu na jednym podłożu szklanym uzyskiwano jednocześnie dwie

próbki. Ułożenie warstw na podłożu zostało przedstawione na rysunku 4.2. W każdym z procesów próżniowych umieszczone były po dwa podłoża oraz dwa szkiełka mikroskopowe, o wymiarach 18x18 mm i grubości ok. 0,15 mm, na których naparowane były osobno warstwy ED i EA. Warstwy te zostały później wykorzystane do pomiaru absorpcji warstw organicznych. W procesie naparowywania wykorzystano odpowiednie wyparowniki: dla MoO_3 była to molibdenowa łożka o wymiarach 35x15x10 mm, zaś dla materiałów organicznych i BCP użyto wyparowników kwarcowych o średnicy 10 mm i głębokości 20 mm, z nawiniętym drutem molibdenowym, a do wykonania elektrody metalicznej użyto molibdenowego tygla o średnicy 12 mm i głębokości 3 mm.

Rozdział 5

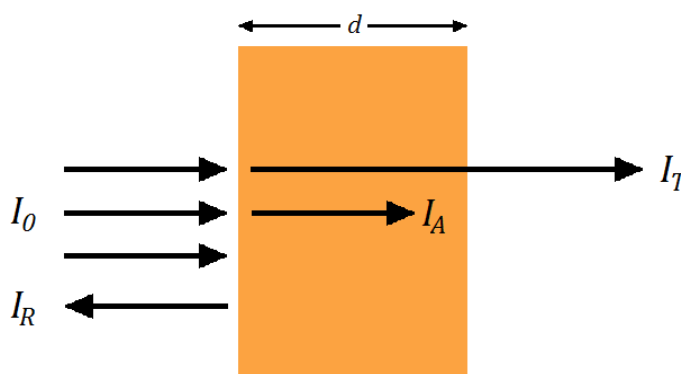
Metody badań

5.1. Pomiar absorpcji warstw organicznych

Do pomiaru widma absorpcji warstw organicznych wykorzystano spektrofotometr Shimadzu UV-Vis mini 1240. Spektrofotometria jest to technika spektroskopowa polegająca na ilościowym pomiarze absorpcji, emisji lub odbicia światła i umożliwia pomiar natężenia światła w zależności od długości fali tego promieniowania. W technikach spektrofotometrycznych mierzy się i porównuje intensywność poszczególnych sygnałów w kolejnych widmach spektroskopowych. Wiązka padającego promieniowania monochromatycznego przechodząca przez warstwę jest przez nią osłabiana. Promieniowanie o natężeniu I_0 ulega częściowo odbiciu lub rozproszeniu, częściowo pochłonięciu, a pozostała część przechodzi przez badaną warstwę, co zostało przedstawione na rysunku 5.1 i opisuje to poniższe równanie:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R, \quad (5.1)$$

gdzie I_0 to natężenie padającej wiązki promieniowania monochromatycznego, I_T to natężenie promieniowania przechodzącego przez badaną warstwę, I_A to natężenie promieniowania zaabsorbowanego przez badaną warstwę, zaś I_R jest natężenie promieniowania odbitego od warstwy.



Rys. 5.1. Schemat zjawiska absorpcji promieniowania przez warstwę o grubości d .

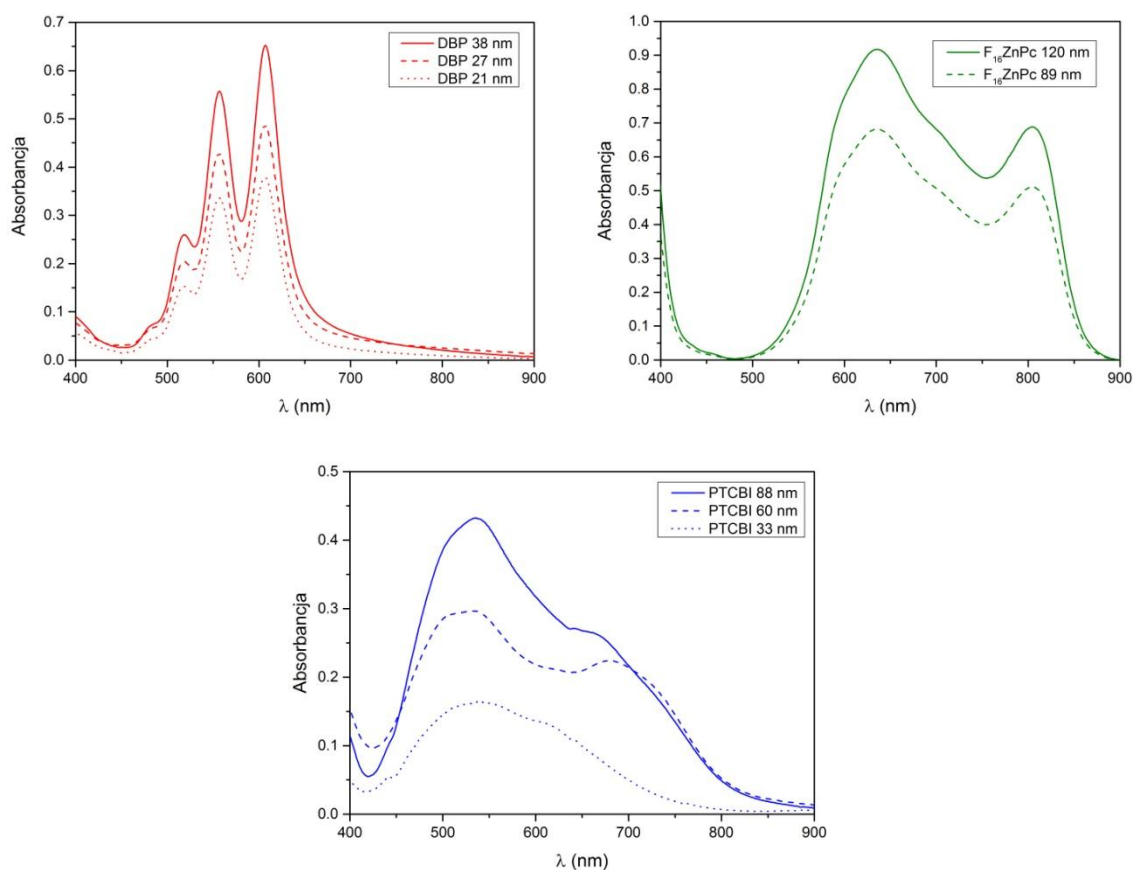
Znając wartość natężenia padającego I_0 oraz natężenia promieniowania przechodzącego przez ośrodek I_T można wyznaczyć wartość absorbancji tego ośrodka, przy założeniu że wielkość I_R jest pomijalnie mała. Wówczas zgodnie z prawem Lamberta-Beera wiązka promieniowania monochromatycznego po przejściu przez jednorodny ośrodek absorbujący o grubości d ulega osłabieniu zgodnie z równaniem:

$$I_T = I_0 e^{-\kappa d}, \quad (5.2)$$

gdzie κ jest liniowym współczynnikiem absorpcji. Zaś wartość absorbancji wyznacza się korzystając z poniższego równania:

$$ABS = \log \frac{I_0}{I_T}. \quad (5.3)$$

Na rysunku 5.2 zostały zaprezentowane przykładowe widma absorbancji warstw materiałów organicznych otrzymane na warstwach: DBP, $F_{16}ZnPc$ i PTCBI.



Rys. 5.2. Widma absorbancji warstw materiałów organicznych.

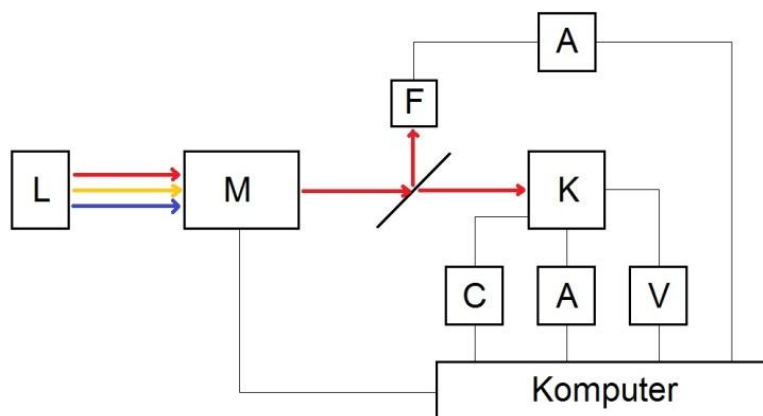
Na podstawie widm absorbancji można wyznaczyć liniowy współczynnik absorpcji dla danego materiału. Przekształcając wzory (5.2) i (5.3) uzyskuje się równanie:

$$\kappa = \frac{1}{d} \ln(10^{ABS}). \quad (5.4)$$

Zwyczajowo stosowaną jednostką liniowego współczynnika absorpcji jest cm^{-1} .

5.2. Pomiary właściwości optoelektrycznych badanych układów

Właściwości optoelektryczne układów z organicznym heterozłączeniem, wydajność wytworzonych ogniw organicznych oraz procesy zachodzące w badanych układach określono na podstawie widm gęstości prądu zwarcia $J_{SC}(\lambda)$ i napięcia obwodu otwartego $V_{OC}(\lambda)$, zależności gęstości prądu zwarcia $J_{SC}(I_0)$ i napięcia obwodu otwartego $V_{OC}(I_0)$ od natężenia padającego światła oraz charakterystyk prądowo-napięciowych $J(V)$ przy braku oświetlenia i dla monochromatycznego oświetlenia. Pomiary były przeprowadzane z wykorzystaniem stanowiska pomiarowego przedstawionego na rys. 5.3. Układ pomiarowy składał się z następujących elementów: oświetlacza marki *Optel* z lampą ksenonową *Osram XBO 150 W*, automatycznego monochromatora siatkowego *Optel M250*, komory pomiarowej własnego projektu zawierającej płytkę kwarcową światłodziącą, referencyjnej kalibrowanej fotodiody krzemowej *Thorlabs FDS100-CAL*, której fotoprąd mierzył pikoamperomierz *Keithley 6485*, do pomiarów natężenia prądu płynącego przez układ badany był wykorzystywany pikoamperomierz *Keithley 6487*, a do pomiaru napięcia układu rozwartego wykorzystywano multimetr *Keithley 2000*. Monochromator oraz pozostałe urządzenia pomiarowe zostały podłączone do stacji komputerowej z zainstalowaną aplikacją pozwalającą na sterowanie tymi urządzeniami i wykonywanie automatyczne pomiaru wyżej wymienionych charakterystyk. Widma $J_{SC}(\lambda)$ i $V_{OC}(\lambda)$ zostały wykonane przy stałej gęstości strumienia fotonów I_0 monochromatycznego oświetlenia wnikaącego do warstw organicznych. Utrzymanie stałej gęstości strumienia fotonów na granicy ITO/MoO₃ było kontrolowane dzięki przepuszczaniu wiązki odniesienia przez podłoże szklane z naniesioną warstwą ITO, które umieszczono przed fotodiodą referencyjną. Charakterystyki $J_{SC}(I_0)$ i $V_{OC}(I_0)$ zostały wykonane dla tych długości fali, dla których zależności $J_{SC}(\lambda)$ osiągały lokalne maksima. Również dla tych długości fal zostały wykonane charakterystyki prądowo-napięciowe badanych układów.



Rys. 5.3. Schemat układu pomiarowego: L - lampa ksenonowa, M - monochromator, F - fotodioda, K - komora pomiarowa, A - pikoamperomierz, V - multimetr, C - mostek RLC.

Monochromator *M250* zbudowany jest w układzie Czernego-Turnera i pozwala na pomiar w zakresie spektralnym od 300 do 1200 nm z dokładnością ustawienia długości fali do 0,5 nm. Lampa ksenonowa pozwalała na uzyskanie w badanym układzie strumienia fotonów I_0 do wartości $3 \cdot 10^{15}$ 1/cm²s. Pikoamperomierze pozwalają na pomiar natężenia prądu w zakresie od 10 fA do 20 mA, ponadto *Keithley 6487* może pracować jako źródło napięcia stałego w zakresie ± 505 V z dokładnością do 0,2 mV. Zaś multimetr pozwala m. in. na pomiar napięcia w zakresie od 0,1 μ V do 1000 V.

5.3. Pomiary widm małosygnałowej impedancji

Do pomiaru widm małosygnałowej impedancji został wykorzystany mostek RLC *Fluke PM6306*, który umożliwia pomiary w zakresie częstotliwości od 50 Hz do 1 MHz, z podstawową dokładnością na poziomie 0,1 %. Widma były wyznaczone przy najmniejszej możliwej amplitudzie napięciowego sygnału AC, tj. przy $V_{\text{rms}}=10$ mV. Widma były mierzone przy ustalonym napięciu stałym polaryzującym próbkę, przy czym mostek RLC *Fluke PM6306* umożliwiał zmianę napięcia DC w zakresie od 50 mV do 2 V z rozdzielczością 10 mV. Mostek był podłączany do próbki znajdującej się w układzie jak na rys. 5.3. Tak więc możliwe były pomiary przy braku oświetlenia, a także przy stałej gęstości strumienia fotonów I_0 monochromatycznego oświetlenia oraz dla wybranych długości fali, dla których zależności $J_{SC}(\lambda)$ osiągały lokalne maksima. Aplikacja zainstalowana na stacji komputerowej pozwala na automatyczne wykonanie pomiaru charakterystyki małosygnałowej admitancji.

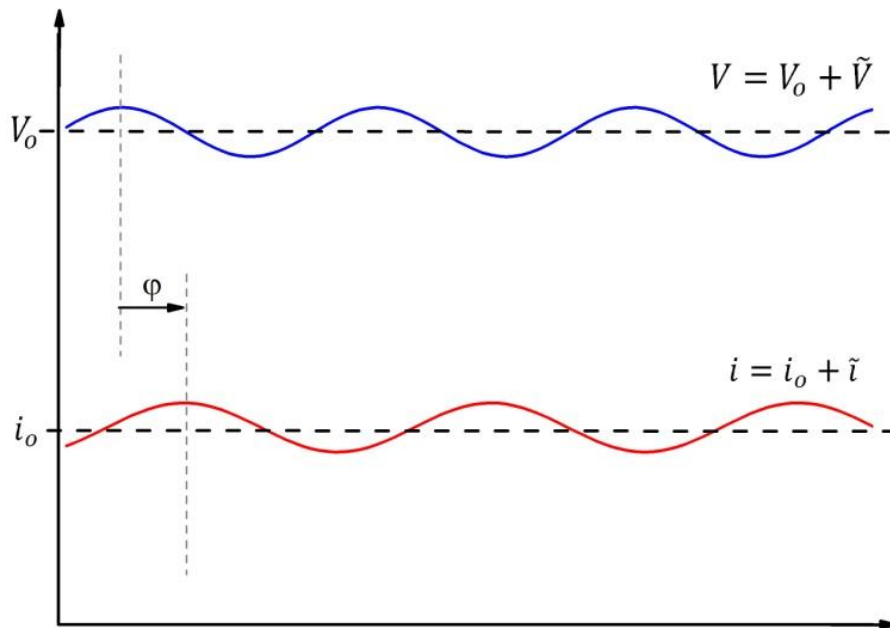
Napięcie przyłożone do próbki składało się z dwóch składników:

$$V = V_o + \tilde{V}, \quad (5.5)$$

przy czym V_o jest napięciem stałym, \tilde{V} jest napięciem harmonicznym zależnym od czasu. Prąd elektryczny, który płynie w warunkach stacjonarnych przez układ, posiada dwie składowe, stałą (i_o) oraz harmonicznie zależną od czasu (\tilde{i}):

$$i = i_o + \tilde{i}, \quad (5.6)$$

przy czym w ogólności \tilde{i} jest przesunięte w fazie względem \tilde{V} . Ogólną relację między \tilde{i} a \tilde{V} obrazuje rysunek 5.4.



Rys. 5.4. Przykładowa relacja jaka może występować między przyłożonym napięciem a natężeniem prądu płynącym przez układ. Oś x jest osią czasu, oś y równocześnie osią napięcia przyłożonego do próbki i natężenia prądu płynącego przez próbkę. Parametr φ pokazuje wielkość przesunięcia \tilde{i} względem \tilde{V} .

Wyniki pomiarów małosygnałowej impedancji, zdefiniowanej jako:

$$Z = \frac{\tilde{V}}{\tilde{i}}, \quad (5.7)$$

można przedstawić korzystając z rzeczywistej (Z') i urojonej składowej (Z''):

$$Z = Z' + jZ'', \quad (5.8)$$

gdzie j jest jednostką urojoną, Z' nazywamy rezystancją a Z'' nazywamy reaktancją.

Odwrotnością impedancji jest admitancja zdefiniowana jako:

$$Y = \frac{\tilde{i}}{\tilde{V}}, \quad (5.9)$$

którą można przedstawić korzystając z rzeczywistej (Y') i urojonej składowej (Y''):

$$Y = Y' + jY'', \quad (5.10)$$

gdzie Y' nazywamy konduktancją, a Y'' nazywamy susceptancją. Można również korzystać z widm zespolonej pojemności:

$$C = C' - jC'', \quad (5.11)$$

w której występuje rzeczywista (C') i urojona (C'') składowa pojemności, i która jest powiązana z admitancją relacją:

$$C = \frac{Y}{j\omega}, \quad (5.12)$$

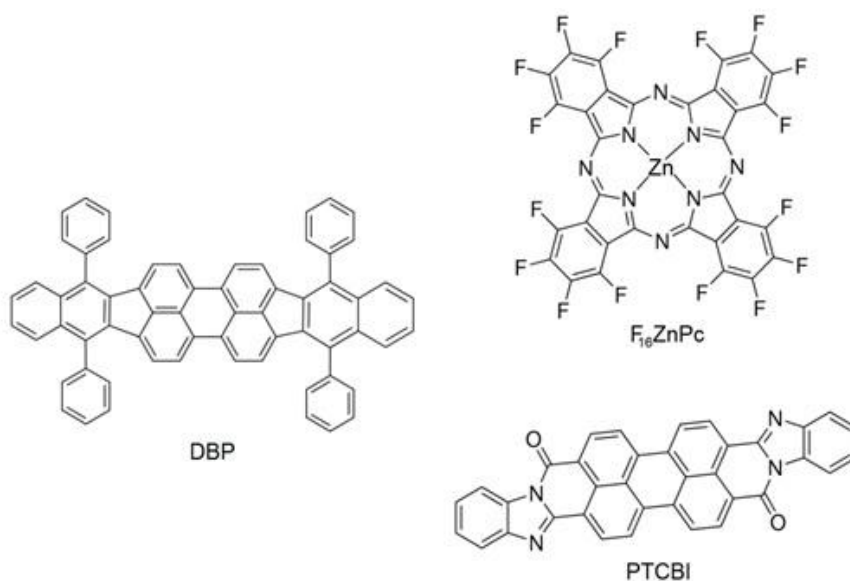
przy czym ω jest częstotnością kołową napięcia harmonicznie zmiennego.

Analiza charakterystyk małosygnałowych pozwala na określenie ruchliwości nośników ładunku, gdy przepływ prądu przez badany system ograniczony jest ładunkiem przestrzennym [38,39]. Analiza tych charakterystyk pozwala również na zamodelowanie układów nieliniowych za pomocą elementów liniowych [40, 41].

Rozdział 6

Wyniki badań i ich analiza

Przedmiotem badań były dwa rodzaje układów planarnych zbudowanych na dwóch różnych heterozłączach, przy czym jako donor elektronów w obu przypadkach zastosowano pochodną perylenową określaną jako DBP (tetrafenyldibenzoperiflantan). Materiał ten łatwo się naporowuje, tworząc jednorodne warstwy, charakteryzujące się wysoką wartością energii jonizacji i bardzo wysoką wartością liniowego współczynnika absorpcji w zakresie widzialnym. Struktura chemiczna molekuly DBP przedstawiona jest na rysunku 6.1.

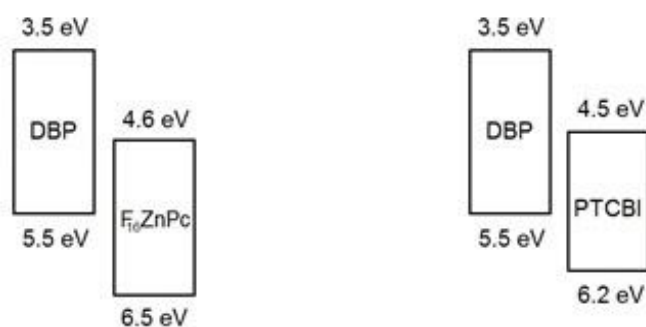


Rys. 6.1. Wzory strukturalne molekuł tworzących warstwy aktywne ogniów, po lewej donor elektronów, a po prawej dwa rodzaje akceptora elektronów.

Cząsteczka DBP jest płaską i symetryczną molekułą składającą się z pierścieni węglowych dołączonych do szkieletu cząsteczki perylenu. Główną zaletą DBP w zastosowaniach fotowoltaicznych jest silna absorpcja optyczna [42]. Wynika ona z faktu, że płaskie molekuly DBP w wytworzonych warstwach układają się równolegle do podłoża [43], co

pozwała na zmniejszenie grubości warstwy aktywnej. Jednocześnie większa absorpcja może zwiększać strumień ekscytonów docierających do złącza dzięki zwiększeniu ilości pojedynczych aktów generacji ekscytonów w warstwie przypadających na jednostkę czasu. Z drugiej strony głęboko położony poziom HOMO może pozwalać na osiągnięcie większej wartości napięcia obwodu otwartego układu fotowoltaicznego, który silnie zależy od różnicy poziomów HOMO donora elektronów i LUMO akceptora elektronów [44, 45]. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne oparte na warstwie aktywnej DBP w połączeniu z fulerem odznaczają się wysoką wydajnością konwersji energii [46-49], jednak ze względu na obecność fulerenu takie układy szybko ulegają degradacji w obecności tlenu i wilgoci.

Jako akceptor elektronów zastosowano ftalocyjaninę – $F_{16}ZnPc$ (perfuleroftalocyjanina cynku) oraz pochodną perylenową – PTCBI (3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole). Na rys. 6.1 po prawej przedstawione są wzory strukturalne molekuł tych półprzewodników organicznych. Są to materiały, które również tworzą gładkie warstwy w procesie próżniowego naparowania, a ich pasma absorpcji sięgają 750 nm (PTCBI) i 825 nm ($F_{16}ZnPc$), a więc wykraczają poza długofalowy zakres silnej absorpcji DBP i mogą być uzupełnieniem tej absorpcji. Wysoka wartość powinowactwa elektronowego obu materiałów potwierdza możliwość zastosowania ich jako akceptorów elektronów.

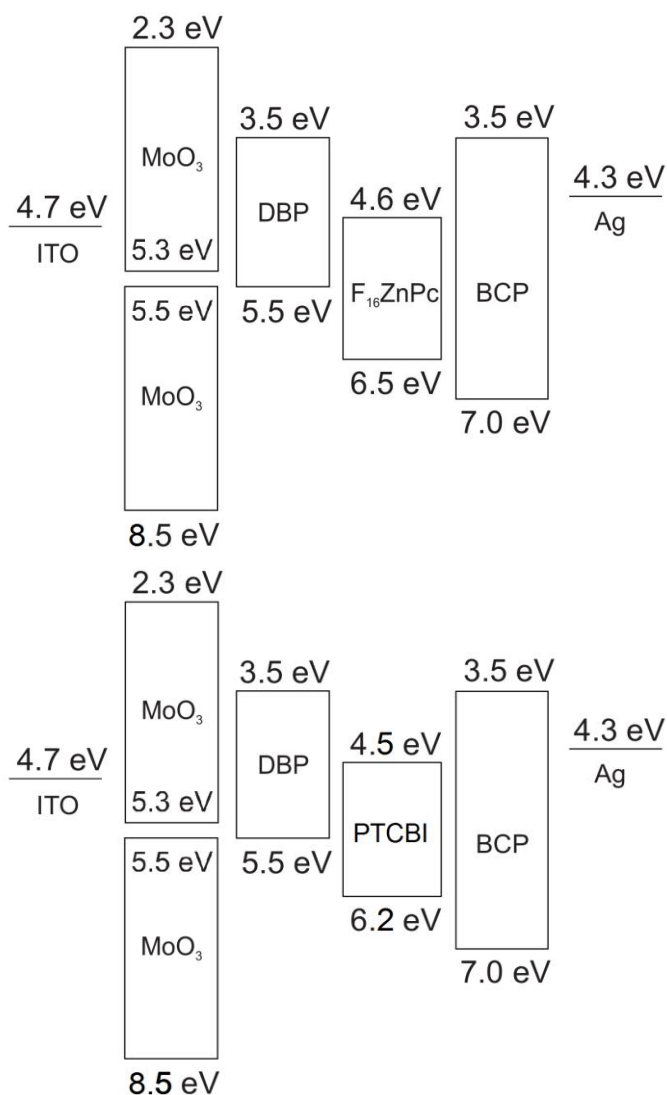


Rys. 6.2. Diagram energetyczny poziomów HOMO i LUMO materiałów stosowanych w badanych układach.

Diagram energetyczny wykorzystanych złączy przedstawia rys. 6.2. Poziomy HOMO i LUMO materiałów organicznych użytych do badań zostały zaczerpnięte z literatury, zgodnie z którą dla DBP te poziomy wynoszą HOMO -5,5 eV i LUMO -3,5 eV [50-52], dla $F_{16}ZnPc$ odpowiednio -6,5 eV i -4,6 eV [53-56], a dla PTCBI -6,2 eV i -4,5 eV [56-59]. Należy pamiętać, że w przypadku warstw organicznych określenia HOMO i LUMO odnoszą się do pozycji pasm transportujących swobodne nośniki ładunku w tych warstwach. Pozycję energetyczną najwyższego zajętego orbitalu molekularnego, powinowactwa elektronowego i najniższego niezajętego orbitalu molekularnego można wyznaczyć tylko wtedy, gdy metody nadfioletowej spektroskopii fotoelektrycznej (UPS) i odwrotnej spektroskopii fotoemisyjnej (IPES) są

stosowane w połączeniu. Jednak, niepewność uzyskanych tą drogą wartości może sięgać nawet 0,2 eV [60].

Jak widać na rys. 6.2 różnica energii między LUMO akceptorów elektronów i HOMO donora elektronów wynoszą odpowiednio 0,9 eV dla złącza DBP/ F_{16} ZnPc oraz 1,0 eV dla złącza DBP/PTCBI. Takie wartości wskazują, że wybrane złącza potencjalnie mogą prowadzić do wydajnej dysocjacji ekscytnonów z wysoką wartością fotonapięcia sięgającą nawet ok. 0,8 V [12, 61-63]. Z literatury wiadomo, że układy fotowoltaiczne zawierające złącze DBP z niektórymi materiałami akceptorowymi mogą wykazywać dość wysoką wartość napięcia obwodu rozwartego [37]. Jednak układy z DBP i proponowanymi akceptorami elektronów nie były dotychczas przedmiotem badań, nie licząc krótkiej wzmianki w pracy [47], gdzie jest mowa o bardzo niskiej wydajności objętościowego ogniwa DBP/PTCBI, ale bez prezentacji konkretnych wyników doświadczalnych.



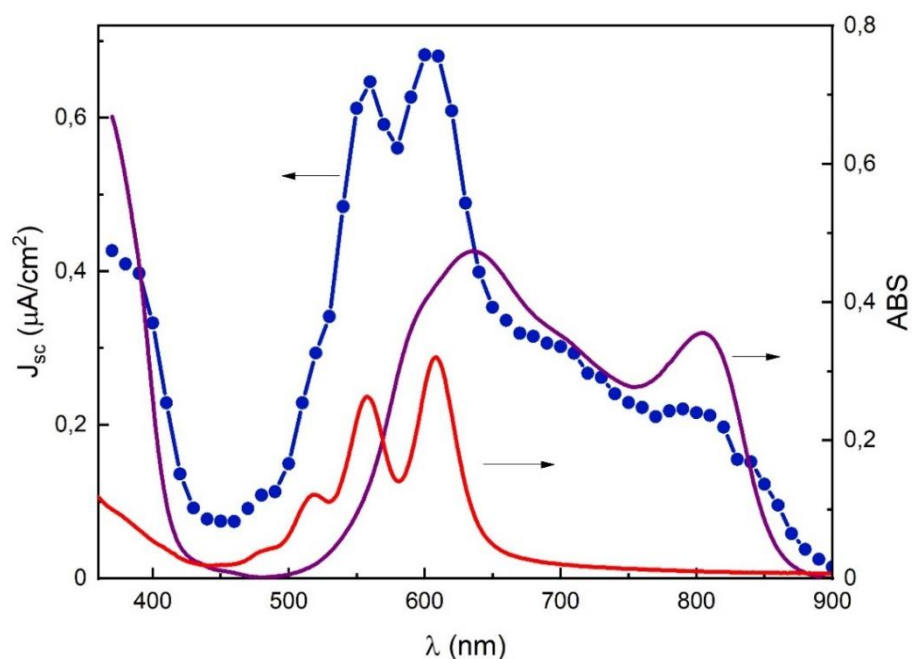
Rys. 6.3. Diagram energetyczny wszystkich warstw badanych układów, u góry ze złączem DBP/ F_{16} ZnPc a poniżej ze złączem DBP/PTCBI.

Rys. 6.3 przedstawia diagram energetyczny wszystkich warstw badanych układów. Układy zostały wytworzone na podłożu szklanym z naniesioną warstwą ITO, którego praca wyjścia wynosi $4,7 \pm 0,05$ eV [43]. W badanych układach została również wykorzystana bathocuproina (BCP) oraz tlenek MoO_3 jako warstwy buforowe, których poziomy HOMO i LUMO wynoszą odpowiednio -7,0 eV oraz 3,5 eV dla BCP [64] i -5,3 eV oraz -2,3 eV dla MoO_3 [65]. Tu należy dodać, że istnieją doniesienia o poziomach energetycznych MoO_3 mogących leżeć znacznie głębiej, odpowiednio -8,5 eV i -5,5 eV. Warstwa MoO_3 została wykorzystana w celu ułatwienia ekstrakcji dziur z DBP do ITO, jak również w celu zmniejszenia wygaszania ekscytonów na elektrodzie ITO [43]. Ponadto, uważa się, że cienkie warstwy MoO_3 naniesione na elektrodę ITO wygładzają chropowatą powierzchnię elektrody i modyfikują jej potencjał jonizacyjny, powodując wzrost napięcia wbudowanego, a w rezultacie wzrost napięcia w obwodzie rozwartym [66, 67]. BCP zostało wybrane, ponieważ jest szeroko stosowane w organicznych ogniwach słonecznych ze względu na zdolność blokowania ekscytonów i zapobiegania ich wygaszaniu na elektrodzie metalicznej [68, 69]. Absorbancje warstw buforowych MoO_3 i BCP były w granicach 0,01 do 0,05 w zakresie 450-900 nm

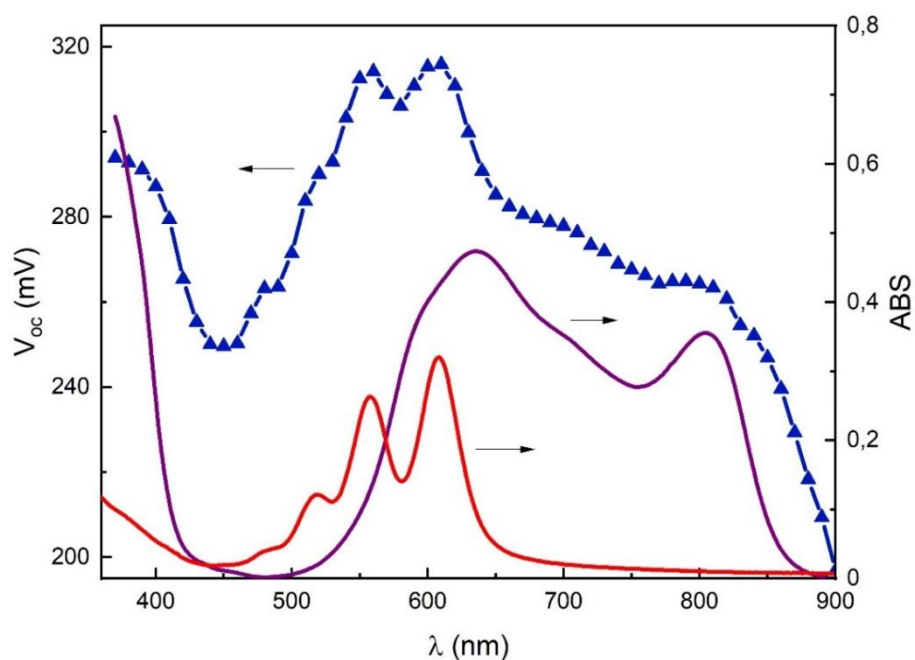
6.1. Wyniki badań układu ze złączem DBP/ F_{16}ZnPc

Badany układ z warstwą donorową DBP i warstwą akceptorową F_{16}ZnPc składał się z następujących warstw: MoO_3 (5 nm), DBP (17 nm), F_{16}ZnPc (65 nm), BCP (15 nm) oraz elektroda Ag (50 nm). W nawiasach podano grubości tych warstw określone na podstawie wskazań mikrowagi kwarcowej w trakcie procesu próżniowego naporowania, ponadto grubości warstw organicznych zostały potwierdzone wykorzystując pomiary absorbancji tych warstw. Powierzchnia aktywna ogniwa fotowoltaicznego wyniosła $6,0 \pm 0,8$ mm^2 .

Widma gęstości prądu zwarcia i napięcia obwodu otwartego układu ze złączem DBP/ F_{16}ZnPc zostały zmierzone przy stałej gęstości strumienia fotonów wnikających do warstwy DBP i wynoszącej 10^{14} fotonów/ cm^2s . Wyniki pomiarów zostały przedstawione na rysunkach 6.4 i 6.5. Ponadto na tych wykresach zostały umieszczone widma absorbancji obu warstw organicznych: DBP o grubości 17 nm i F_{16}ZnPc o grubości 65 nm. Na podstawie pomiarów stwierdzono, że prąd zwarcia płynie przez próbkę od elektrody Ag do elektrody ITO.



Rys. 6.4. Widmo gęstości prądu zwarcia zmierzone dla układu ITO/MoO₃/DBP/F₁₆ZnPc/BCP/Ag (ciemnoniebieskie kółka połączone linią ciągłą) oraz widma absorpcji warstw DBP i F₁₆ZnPc (odpowiednio czerwona i fioletowa linia ciągła).

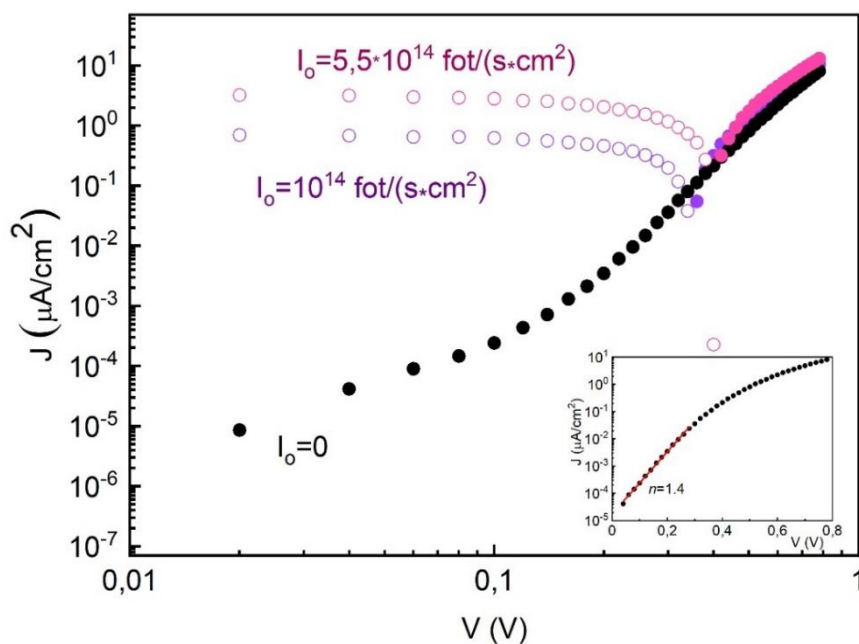
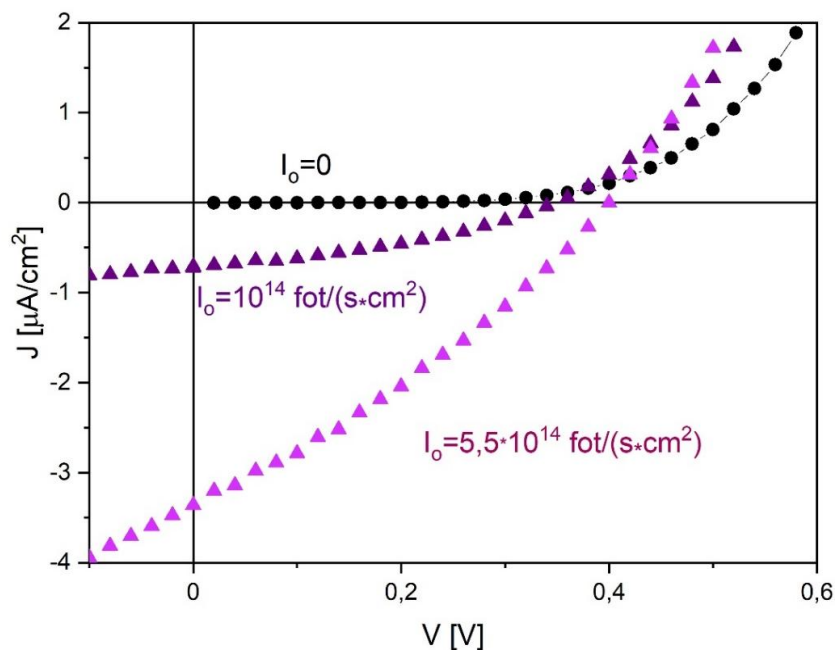


Rys. 6.5. Widmo napięcia układu rozwartego zmierzone dla układu ITO/MoO₃/DBP/F₁₆ZnPc/BCP/Ag (ciemnoniebieskie trójkąty połączone linią ciągłą) oraz widma absorpcji warstw DBP i F₁₆ZnPc (odpowiednio czerwona i fioletowa linia ciągła).

Z rys. 6.4 i 6.5 można również zauważyć, że widma gęstości prądu zwarcia i napięcia obwodu otwartego badanego układu podążają za przebiegiem widma absorpcji warstw aktywnych oraz osiągają lokalne maksima dla takich długości fal, gdzie absorpcja jest największa, a to oznacza w przybliżeniu charakter syngatyczny widm gęstości prądu zwarcia

i napięcia układu rozwartego. Taki charakter widm wskazuje na udział ekscytonów, generowanych skutkiem absorpcji fotonów w zakresie pasm ekscytonowych, w generacji par nośników ładunku. Jednocześnie biorąc pod uwagę kierunek przepływu prądu fotowoltaicznego, naturalnym jest przyjęcie, że ekscytony generowane zarówno w DBP, jak i w $F_{16}ZnPc$, dysocjują na międzypowierzchni DBP/ $F_{16}ZnPc$, a skutkiem tej dysocjacji generowane są dziury w DBP i elektrony w $F_{16}ZnPc$. Elektrony po dysocjacji ekscytonu są transportowane z warstwy $F_{16}ZnPc$ przez BCP do elektrody Ag, zaś dziury z warstwy DBP przez MoO_3 do elektrody ITO. Prąd zwarcia tworzą więc w DBP dziury płynące od złącza do elektrody ITO, a w $F_{16}ZnPc$ elektrony płynące od złącza do elektrody Ag.

Charakterystyki prądowo-napięciowe układu z DBP/ $F_{16}ZnPc$ zostały zmierzone przy braku oświetlenia oraz przy monochromatycznym oświetleniu o natężeniu 10^{14} fotonów/cm²s i $5,5 \times 10^{14}$ fotonów/cm²s, dla długości fali 600 nm. Przy tej długości fali gęstość prądu zwarcia osiąga wartość wynoszącą $0,72 \mu A/cm^2$ dla niższego natężenia oświetlenia oraz $3,36 \mu A/cm^2$ dla wyższego natężenia oświetlenia. Wyniki pomiarów przedstawione są na rys.6.6. Badany układ uzyskał napięcie obwodu rozwartego wynoszące $0,34 V$ dla niższego natężenia oświetlenia oraz $0,4 V$ dla wyższego natężenia oświetlenia. Ponadto, napięcie obwodu rozwartego zostało zmierzone również w warunkach oświetlenia światłem białym AM 1.5 o mocy $0,2 W/cm^2$ i wyniosło $0,6 V$. Wartość $U_{oc}=0,6 V$ wydaje się być dobrą wartością dla tego układu, gdyż biorąc pod uwagę różnicę między poziomem *HOMO* donora a *LUMO* akceptora równą $0,9 eV$, można szacować maksymalną wartość U_{oc} na poziomie $0,6-0,7 V$ [12, 47, 61-63]. Ponadto można zauważyć, że wraz ze wzrostem natężenia oświetlenia maleje współczynnik wypełnienia charakterystyki *J-V* oraz wydajność konwersji energii, gdyż przy natężeniu 10^{14} fotonów/cm²s te parametry wynoszą odpowiednio $37,12\%$ i $0,27\%$ a przy natężeniu $5,5 \times 10^{14}$ fotonów/cm²s $30,36\%$ i $0,22\%$.

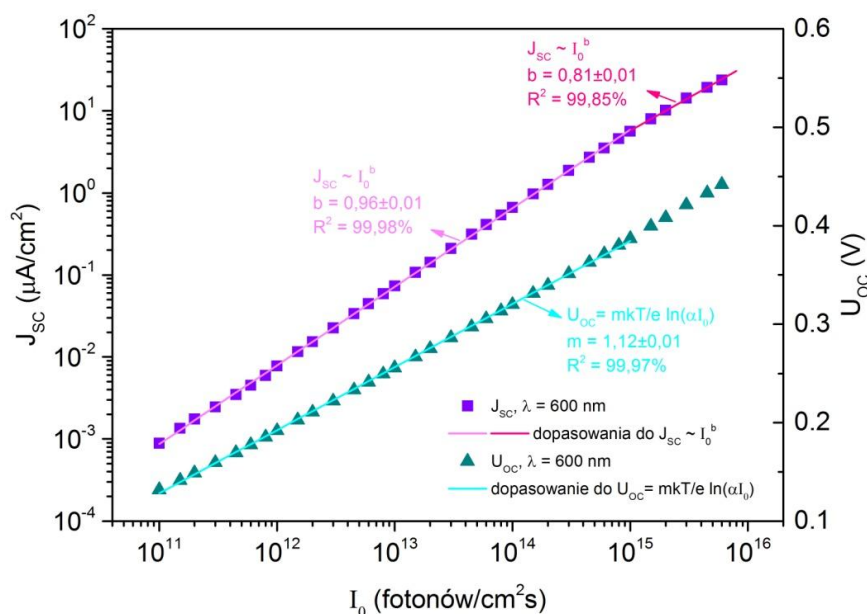


Rys. 6.6. Charakterystyki prądowo-napięciowa zmierzone na układzie ITO/MoO₃/DBP/F₁₆ZnPc/BCP/Ag przy braku oświetlenia (czarne kropki) oraz przy oświetleniu światłem o $\lambda=600$ nm i $I_0=10^{14}$ fotonów/cm²s (fioletowe kółka/trójkąty) i $5,5 \times 10^{14}$ fotonów/cm²s (różowe kółka/trójkąty). Pełne kropki oznaczają kierunek prądu płynącego przez próbkę od elektrody ITO do Ag, zaś kółka od Ag do ITO. Górny wykres przedstawia wyniki w skali liniowo-liniowej, a dolny w skali logarytmiczno-logarytmicznej. Wstawka w dolnym wykresie przedstawia prąd ciemny.

Charakterystyki gęstości prądu zwarcia i napięcia obwodu otwartego w funkcji natężenia oświetlenia układu ze złączem DBP/F₁₆ZnPc zostały zmierzone przy długości fali 600 nm i przedstawione na rysunku 6.7. Uzyskana zależność gęstości prądu zwarcia od natężenia oświetlenia może być przybliżona w dość szerokim zakresie natężeń przez proporcjonalność:

$$J_{sc} \sim I_0^b, \quad (6.1)$$

gdzie b jest stałym współczynnikiem oraz dla badanego ogniwa wynoszącym $0,81 \pm 0,01$ w zakresie natężeń 10^{14} - 10^{16} fotonów/cm²s i $0,96 \pm 0,01$ w zakresie natężeń 10^{11} - 10^{14} fotonów/cm²s. Wartość współczynnika b równa 1 świadczy o pomijalnym wpływie rekombinacji bimolekularnej [50, 51]. O udziale tej rekombinacji można wnioskować, gdy wartość b jest mniejsza od 1. W badanym przypadku, opierając się na tym modelu można zauważyć wpływ rekombinacji bimolekularnej na generowany prąd zwarcia.



Rys. 6.7. Gęstość prądu zwarcia (fioletowe kwadraty) i napięcie układu rozwartego (turkusowe trójkąty) w funkcji natężenia oświetlenia. Linie ciągłe przedstawiają dopasowane proste.

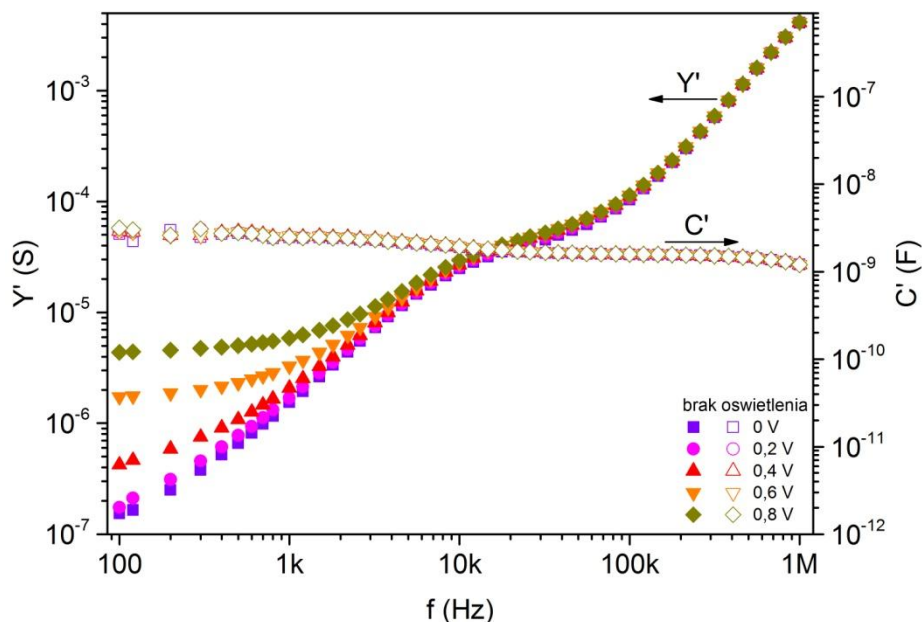
Z kolei zależność napięcia obwodu otwartego od natężenia oświetlenia można przybliżyć równaniem:

$$U_{oc} = m \frac{kT}{e} \ln(\alpha I_0), \quad (6.2)$$

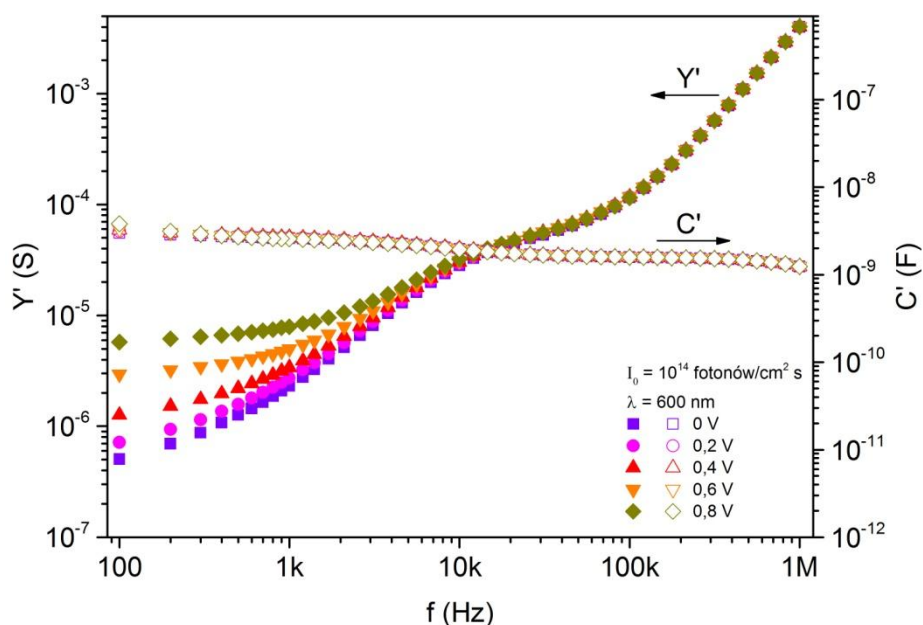
gdzie α jest pewną stałą, a m jest współczynnikiem idealności diody. Przypadek, gdy ten współczynnik przyjmuje wartość 1, oznacza brak rekombinacji nośników ładunku z udziałem stanów pułpkowych, zaś wartość powyżej 1 oznacza pojawienie się tego typu rekombinacji. Zależność napięcia obwodu otwartego przedstawiona na rysunku 6.7 sugeruje obecność rekombinacji nośników ładunku z udziałem stanów pułpkowych, ponieważ współczynnik przyjmuje wartość $1,12 \pm 0,01$ (wyznaczony ze współczynnikiem korelacji równym 99,97%). Wpływ tej rekombinacji na osiągnięte napięcie obwodu otwartego nie jest duży, ale zauważalny.

Na układzie ze złączem DBP/F₁₆ZnPc przeprowadzono również pomiary widm małosygnałowej impedancji. Charakterystyki małosygnałowe zostały zmierzone przy braku

oświetlenia oraz przy oświetleniu monochromatycznym o natężeniu 10^{14} fotonów/cm²s dla długości fali 600 nm i są zaprezentowane odpowiednio na rysunkach 6.8 i 6.9. Charakterystyki małosygnalowe zostały zmierzone dla różnych napięć polaryzujących badany układ w zakresie 0 – 0,8 V, przy czym wyższy potencjał był przyłożony do elektrody ITO.

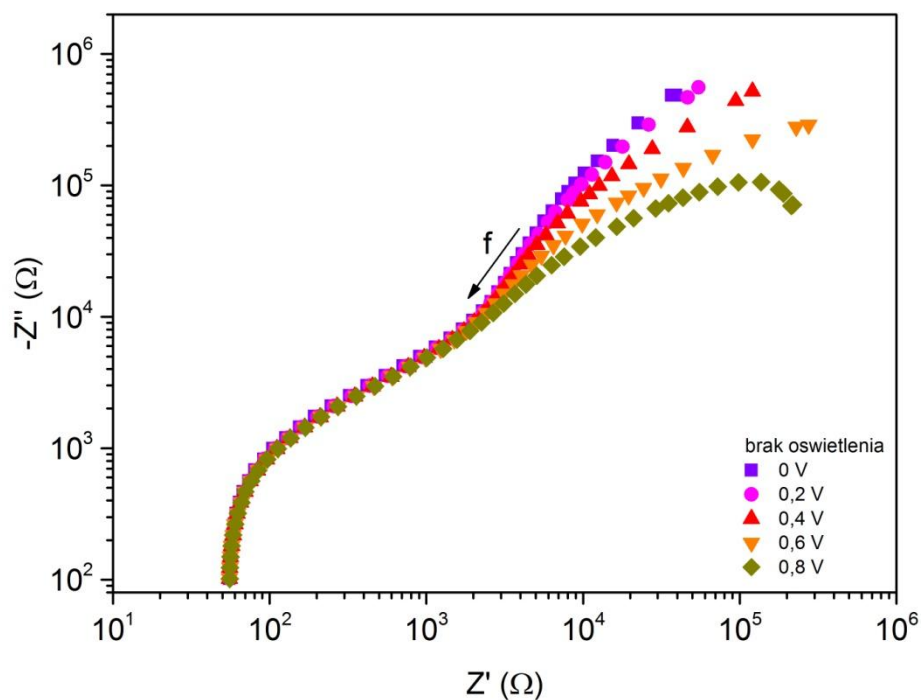


Rys. 6.8. Charakterystyki częstotliwościowe konduktancji (pełne symbole) i składowej rzeczywistej pojemności (puste symbole) przy różnych wartościach napięcia stałego, przy czym wyższy potencjał był na elektrodzie ITO. Pomiar przeprowadzono przy braku oświetlenia.

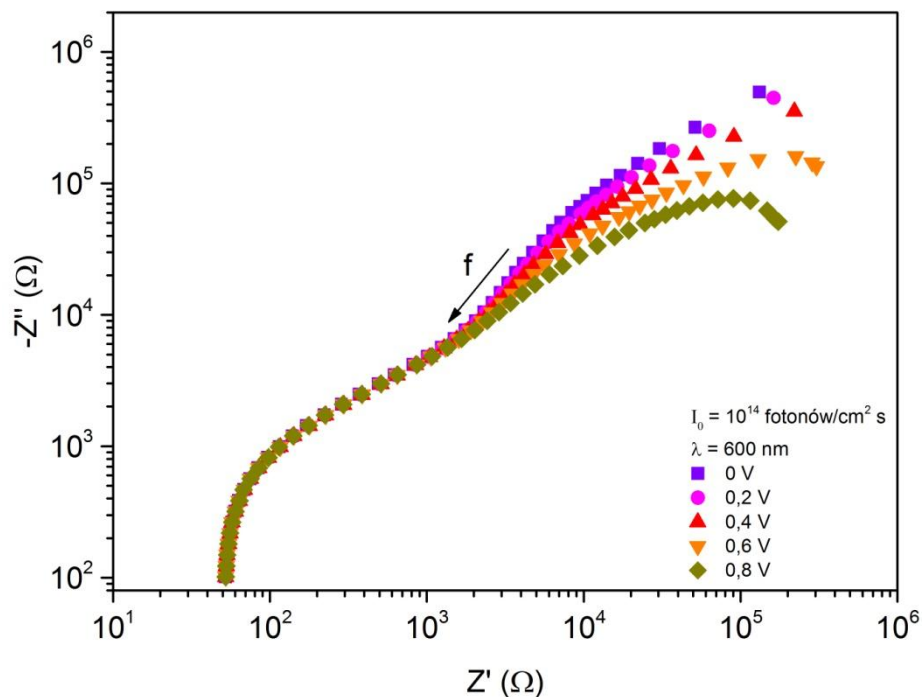


Rys. 6.9. Charakterystyki częstotliwościowe konduktancji (pełne symbole) i składowej rzeczywistej pojemności (puste symbole) przy różnych wartościach napięcia stałego, przy czym wyższy potencjał był na elektrodzie ITO. Pomiar przeprowadzono przy oświetleniu monochromatycznym o natężeniu 10^{14} fotonów/cm²s i długości fali 600 nm

Rysunki 6.8 i 6.9 przedstawiają zależność częstotliwościową konduktancji Y' oraz rzeczywistą składową pojemności C' dla wybranych pięciu wartości napięcia stałego przyłożonego do układu. W obu przypadkach zależność C' od częstotliwości (f) przebiega niemal identycznie i można na niej wyróżnić dwie wartości pojemności, 1 nF i 3 nF. Wartości te można powiązać z pojemnościami geometrycznymi warstw organicznych. Natomiast charakterystyki konduktancji dla częstotliwości poniżej 10 kHz wykazują silną zależność od przyłożonego napięcia polaryzującego, gdzie konduktancja rośnie wraz ze wzrostem tego napięcia. Patrząc od niskich do wyższych częstotliwości można na krzywej konduktancji wyróżnić trzy zakresy, które szczególnie są widoczne przy napięciu 0,8 V, gdzie wyraźny jest obszar płaskiego przebiegu zależności konduktancji w zakresie częstotliwości do 1 kHz. Następne wypłaszczenie krzywej konduktancji znajduje się w obszarze od 10 do 50 kHz i w tym zakresie nie widać wpływu napięcia polaryzującego układ. Trzeci to zakres częstotliwości powyżej 100 kHz, gdzie obserwujemy ciągły wzrost $\log(Y')$ ze wzrostem $\log(f)$.

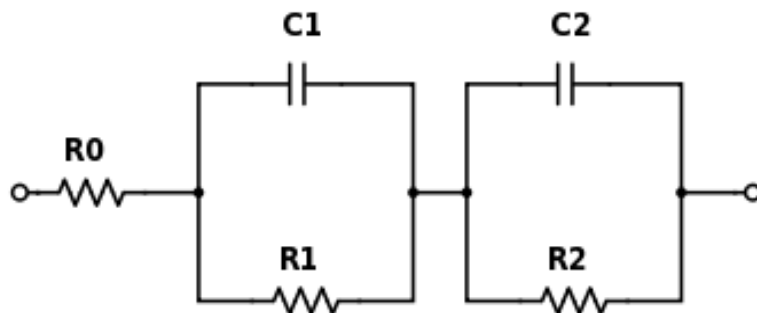


Rys. 6.10. Reaktancja w funkcji rezystancji układu ITO/MoO₃/DBP/F₁₆ZnPc/BCP/Ag przy różnych wartościach napięcia stałego, przy czym wyższy potencjał był na elektrodzie ITO. Pomiary przeprowadzono przy braku oświetlenia.



Rys. 6.11. Reaktancja w funkcji rezystancji układu ITO/MoO₃/DBP/F₁₆ZnPc/BCP/Ag przy różnych wartościach napięcia stałego, przy czym wyższy potencjał był na elektrodzie ITO. Pomiary przeprowadzono przy oświetleniu monochromatycznym o natężeniu 10¹⁴ fotonów/cm²s dla długości fali 600 nm.

Na rysunkach 6.10 i 6.11 zostały przedstawione wykresy impedancji badanego układu w prezentacji typu Cole-Cole, które pokazują zależność urojonej składowej impedancji (reaktancji) w funkcji rzeczywistej składowej impedancji (rezystancji), odpowiednio przy braku oświetlenia i przy oświetleniu monochromatycznym o natężeniu 10¹⁴ fotonów/cm²s i długości fali $\lambda=600$ nm. Na wykresach strzałką zaznaczono kierunek wzrostu częstotliwości. Na obu tych wykresach można zauważyć, że dla rezystancji poniżej 1 k Ω , to jest powyżej 10 kHz, krzywe te nie zależą od przyłożonego napięcia polaryzującego. W obszarze wysokoczęstotliwościowym, gdzie charakterystyki stają się niemal pionowe, można odczytać wartość rezystancji na poziomie 55 Ω . Jest to wartość rezystancji szeregowej układu, którą można interpretować jako rezystancję szeregową elektrod ITO i Ag.

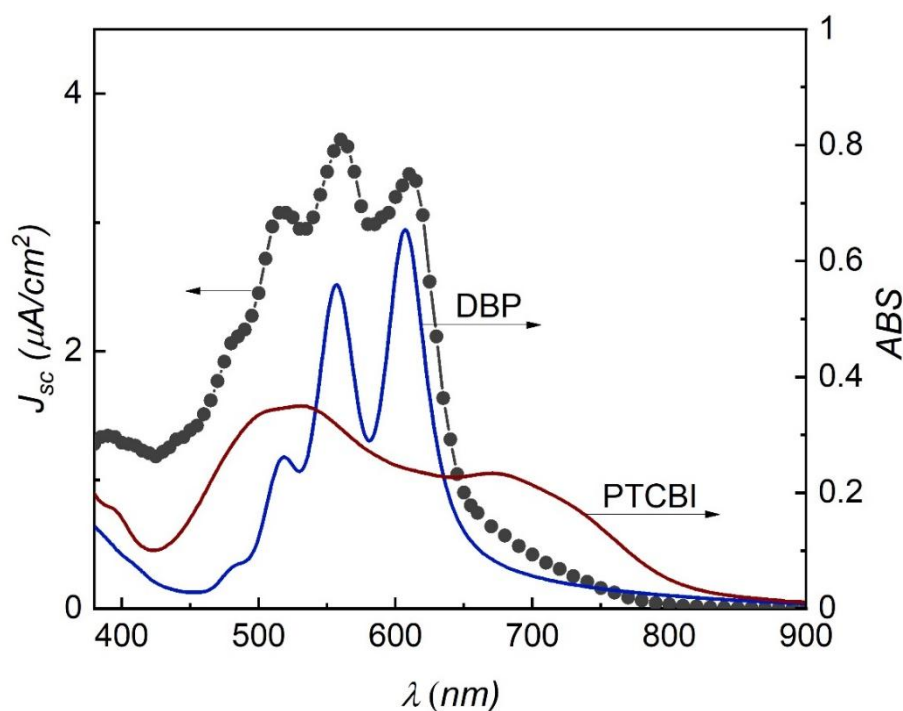


Rys. 6.12. Układ zastępczy próbki ITO/MoO₃/DBP/F₁₆ZnPc/BCP/Ag proponowany w oparciu o charakterystyki impedancyjne typu Cole-Cole .

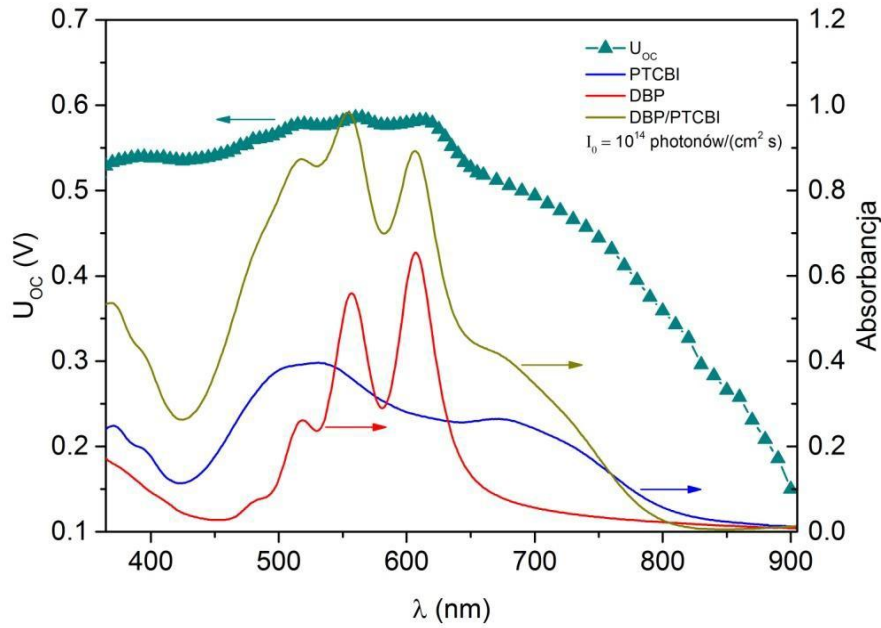
Na podstawie przedstawionych wykresów Cole'a-Cole'a wnioskujemy, że najprostszym układem zastępczym, który można powiązać z zależnością $-Z'$ w funkcji Z'' jest układ składający się z pięciu elementów, dwóch kondensatorów i trzech rezystorów [70, 71]. Propozycję układu zastępczego przedstawia rys. 6.12. Jednak ponieważ wartości parametrów układu zastępczego zależą od napięcia stałego polaryzującego badany układ, to dyskusja tych zależności zostanie przeprowadzona w dalszej części pracy.

6.2. Wyniki badań układu ze złączem DBP/PTCBI

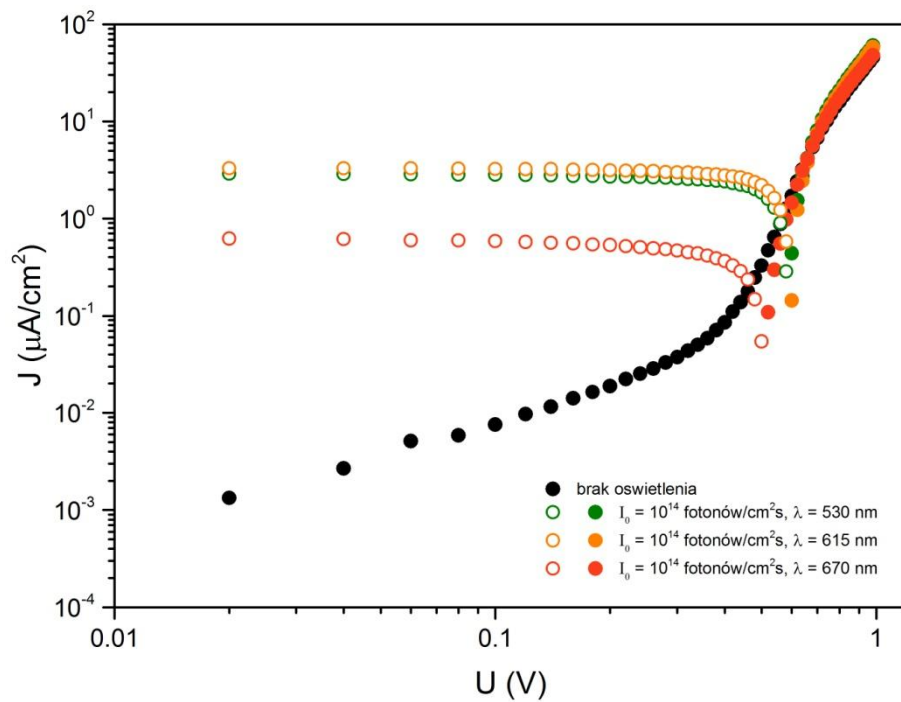
Badany układ z warstwą donorową DBP i warstwą akceptorową PTCBI składał się z następujących warstw MoO₃ (5nm), DBP (38 nm), PTCBI (60 nm), BCP (15 nm) oraz z Ag (60 nm). W nawiasach podano grubości warstw określone na podstawie wskazań mikrowagi kwarcowej w trakcie procesu naporowywania, które dodatkowo były potwierdzone w pomiarach absorpcji naporowanych warstw. Powierzchnia aktywna ogniwa wynosiła $4,0 \pm 0,6 \text{ mm}^2$.



Rys. 6.13. Widmo gęstości prądu zwarcia zmierzone dla układu ITO/MoO₃/DBP/PTCBI/BCP/Ag (czarne kółka połączone linią ciągłą) oraz widma absorpcji warstw DBP i PTCBI (odpowiednio niebieska i czerwona linia ciągła).



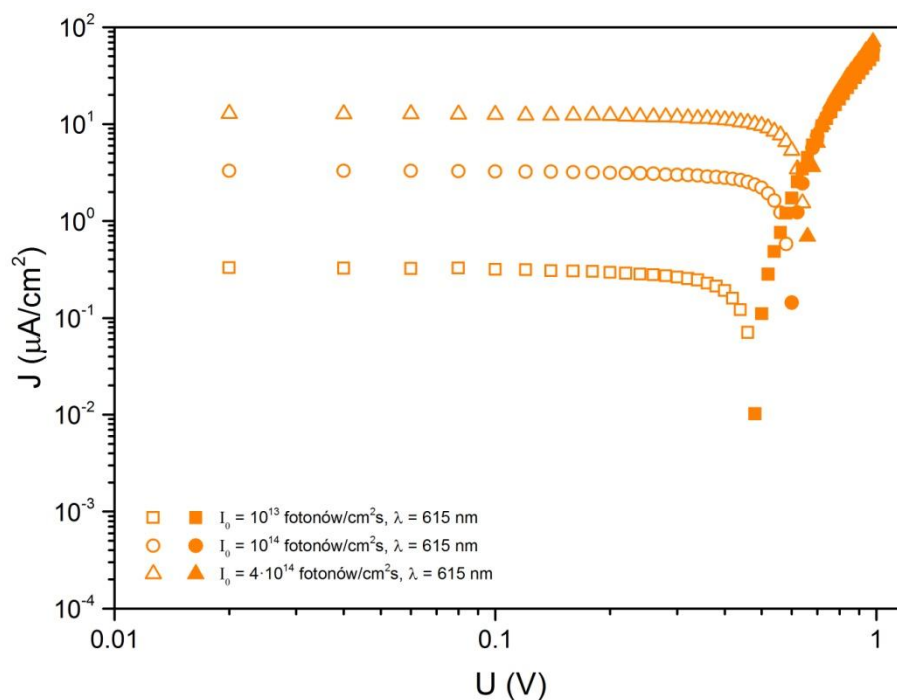
Rys. 6.14. Widmo napięcia układu rozwartego zmierzone dla układu ITO/MoO₃/DBP/PTCBI/BCP/Ag (ciemnozielone trójkąty) oraz widma absorbancji warstw DBP i PTCBI (odpowiednio czerwona, niebieska i ciemnozielona linia ciągła).



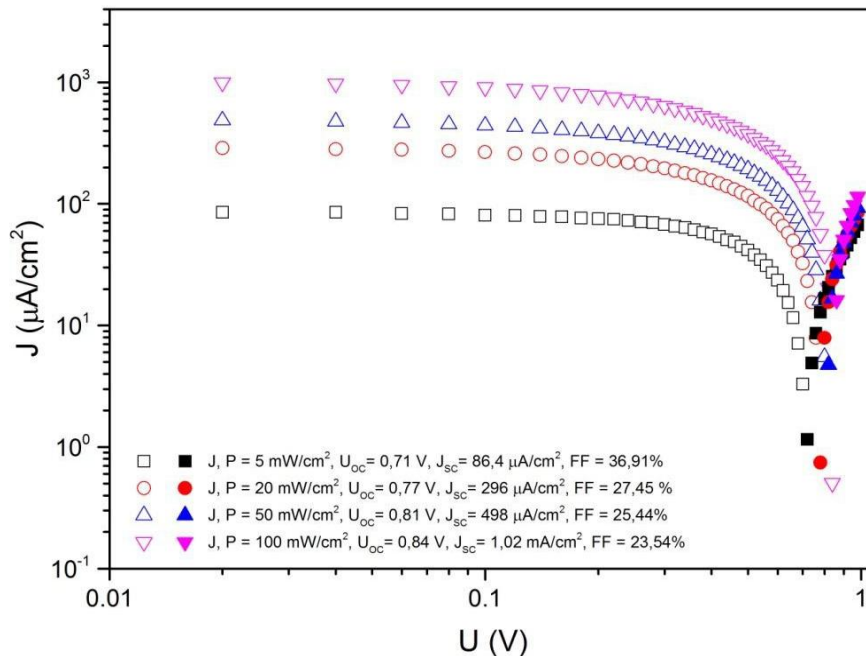
Rys. 6.15. Charakterystyki prądowo-napięciowa zmierzone dla układu ITO/MoO₃/DBP/PTCBI/BCP/Ag przy braku oświetlenia (czarne kółka) i przy oświetleniu monochromatycznym światłem o długości fali 530 nm, 615 nm i 670 nm (kółka zielone, pomarańczowe i czerwone), natężeniu o wartości 10¹⁴ fotonów/cm²s. Pełne symbole oznaczają kierunek prądu od elektrody ITO do Ag, zaś puste oznaczają kierunek prądu od Ag do ITO.

Widma gęstości prądu zwarcia i napięcia obwodu otwartego układu ze złączem DBP/PTCBI zostały zmierzone przy stałej gęstości strumienia fotonów wnikaających do DBP

i wynoszącej 10^{14} fotonów/cm²s. Wyniki pomiarów zostały przedstawione na rysunkach 6.13 i 6.14. Na tych wykresach zostały również umieszczone widma absorpcji obu warstw organicznych: DBP o grubości 38 nm i PTCBI o grubości 60 nm. Na podstawie pomiarów stwierdzono, że prąd zwarcia płynie przez próbkę od elektrody Ag do elektrody ITO. Z rys. 6.13 i 6.14 można również zauważyć, że widma gęstości prądu zwarcia i napięcia obwodu otwartego badanego układu podążają za przebiegiem widma absorpcji warstw aktywnych oraz osiągają lokalne maksima w przybliżeniu dla takich długości fal, gdzie absorpcja jest największa, a to oznacza charakter sympatyczny widm gęstości prądu zwarcia i napięcia układu rozwartego. Tak więc, podobnie jak dla układu ze złączem DBP/F₁₆ZnPc, wnioskujemy o udziale ekscytonów w generacji par nośników ładunku. Jednocześnie biorąc pod uwagę kierunek przepływu prądu fotowoltaicznego, naturalnym jest przyjęcie, że ekscytony generowane zarówno w DBP, jak i w PTCBI, dysocjują na międzypowierzchni DBP/PTCBI, a skutkiem tej dysocjacji generowane są dziury w DBP i elektrony w PTCBI. Elektrony po dysocjacji ekscytonu są transportowane z warstwy PTCBI przez BCP do elektrody Ag, zaś dziury z warstwy DBP przez MoO₃ do elektrody ITO. Prąd zwarcia tworzą więc w DBP dziury płynące od złącza do elektrody ITO, a w PTCBI elektrony płynące od złącza do elektrody Ag. Warto tu jednak zauważyć, że maksymalne wartości J_{sc} są ponad 4,6 razy wyższe niż dla układu ze złączem DBP/F₁₆ZnPc, a wartości maksymalne U_{oc} są ponad 1,7 razy wyższe. Tu można również zauważyć niewielkie przesunięcie pików widma J_{sc} o około 5 nm w stronę fal dłuższych względem pików widma absorpcji DBP, co może sugerować, że grubość warstwy DBP jest wyraźnie większa od długości drogi dyfuzji ekscytonów w tej warstwie. Ponadto można zauważyć, że widmo J_{sc} wyraźnie podąża za absorpcją układu obu warstw organicznych z wyraźnym lokalnym maksimum dla długości fali 530 nm pochodzącym od absorpcji w DBP oraz wyraźniejszym zbozkiem w zakresie 470 – 500 nm pochodzącym od absorpcji w PTCBI.



Rys. 6.16. Charakterystyki prądowo-napięciowa zmierzone dla układu ITO/MoO₃/DBP/PTCBI/BCP/Ag przy oświetleniu monochromatycznym światłem o długości fali 615 nm i gęstości strumienia fotonów 10¹³ fotonów/cm²s (kwadraty), 10¹⁴ fotonów/cm²s (kółka) i 4·10¹⁴ fotonów/cm²s (trójkąty). Pełne symbole oznaczają kierunek prądu od elektrody ITO do Ag, zaś puste oznaczają kierunek prądu od Ag do ITO.



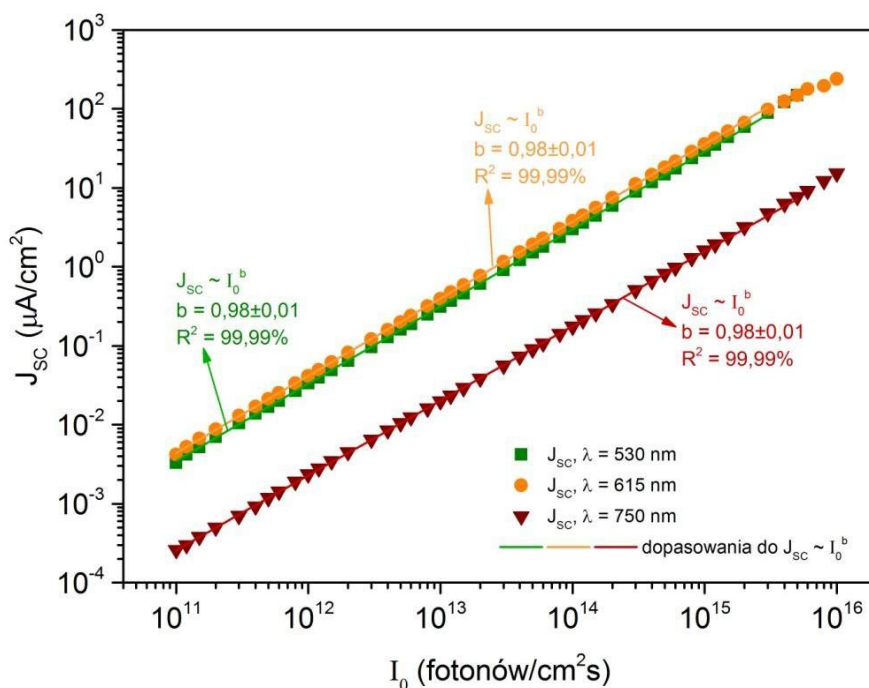
Rys. 6.17. Charakterystyki prądowo-napięciowa zmierzone dla układu ITO/MoO₃/DBP/PTCBI/BCP/Ag przy oświetleniu AM1.5 i natężeniu o wartości 5 mW/cm² (czarne kwadraty), 20 mW/cm² (czerwone kółka), 50 mW/cm² (niebieskie trójkąty) i 100 mW/cm² (różowe trójkąty). Pełne symbole oznaczają kierunek prądu od elektrody ITO do Ag, zaś puste oznaczają kierunek prądu od Ag do ITO.

Charakterystyki prądowo-napięciowe układu ze złączem DBP/PTCBI zostały zmierzone przy braku oświetlenia oraz przy oświetleniu monochromatycznym o natężeniu 10^{14} fotonów/cm²s dla trzech długości fal: 530 nm i 615 nm, dla których gęstość prądu zwarcia osiąga lokalnie największe wartości oraz dla 670 nm, gdzie absorpcja w DBP staje się zanedbywalnie mała. Wartość J_{SC} przy oświetleniu monochromatycznym o długości fali 530 nm uzyskuje wielkość $2,88 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, dla długości fali 615 nm uzyskuje $3,32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, zaś dla 670 nm zaledwie $0,63 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Co świadczy o tym, że absorpcja fotonów w DBP ma znaczący wpływ na zjawisko fotowoltaiczne zachodzące w układzie ze złączem DBP/PTCBI. Charakterystyki te zostały zaprezentowane na rysunku 6.15, z którego można również odczytać napięcie obwodu otwartego uzyskiwane na badanym układzie przy oświetleniu monochromatycznym o długości fali 530 nm wynoszące 0,59 V, dla długości fali 615 nm wynoszące 0,58 V oraz dla 670 nm 0,50 V. Ponadto charakterystyki prądowo-napięciowe badanego układu ze złączem DBP/PTCBI zostały zmierzone dla długości fali 615 nm przy różnych wartościach natężenia oświetlenia: 10^{13} fotonów/cm²s, 10^{14} fotonów/cm²s oraz $4 \cdot 10^{14}$ fotonów/cm²s, które zostały zaprezentowane na rysunku 6.16.

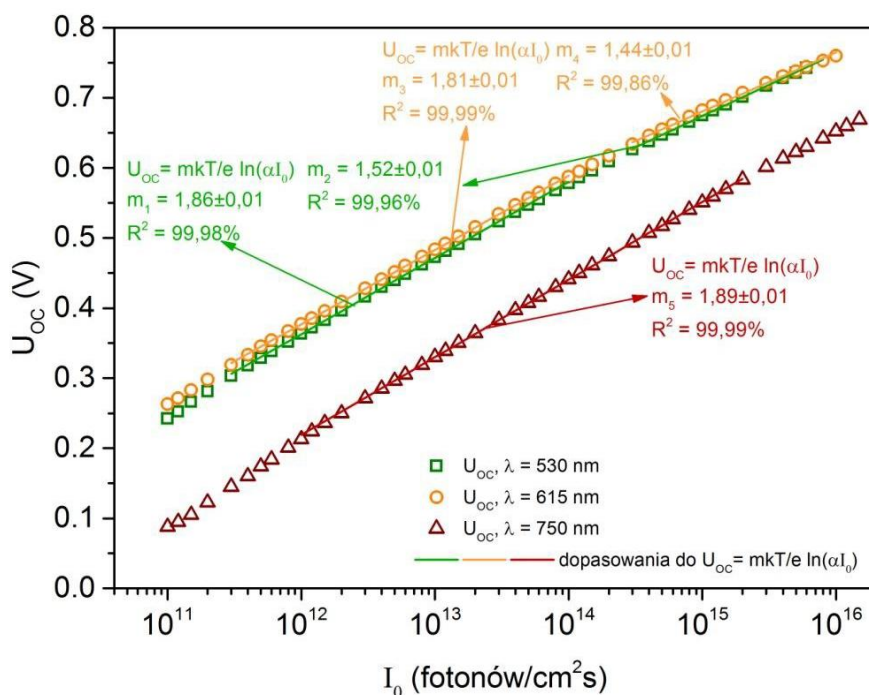
Na kolejnym wykresie, rysunek 6.17, zostały przedstawione charakterystyki prądowo-napięciowe badanego układu ze złączem DBP/PTCBI zmierzone przy oświetleniu AM1.5 i natężeniu oświetlenia równym $5 \text{ mW}/\text{cm}^2$, $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$, $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$ i $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Zmierzone charakterystyki prądowo-napięciowe pozwoliły na obliczenie współczynnika wypełnienia charakterystyki FF oraz wydajność konwersji energii η :

- $P = 5 \text{ mW}/\text{cm}^2$, $J_{SC} = 86,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $U_{OC} = 0,71 \text{ V}$, $FF = 36,91\%$, $\eta = 0,45\%$,
- $P = 20 \text{ mW}/\text{cm}^2$, $J_{SC} = 296 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $U_{OC} = 0,77 \text{ V}$, $FF = 27,45\%$, $\eta = 0,31\%$,
- $P = 50 \text{ mW}/\text{cm}^2$, $J_{SC} = 498 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $U_{OC} = 0,81 \text{ V}$, $FF = 25,44\%$, $\eta = 0,21\%$,
- $P = 100 \text{ mW}/\text{cm}^2$, $J_{SC} = 1,02 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $U_{OC} = 0,84 \text{ V}$, $FF = 23,54\%$, $\eta = 0,20\%$.

Jak widać, ze wzrostem natężenia oświetlenia AM1.5 maleje współczynnik wypełnienia charakterystyki oraz wydajność konwersji energii. Ponadto napięcie obwodu otwartego uzyskane przy natężeniu oświetlenia AM 1.5 o mocy $0,1 \text{ W}/\text{cm}^2$ wyniosło 0,84 V. Wartość ta zgadza się z przewidywaną wartością 0,7 – 0,8 V, ponieważ różnica między poziomem *HOMO* donora elektronów a *LUMO* akceptora elektronów wynosi w tym układzie 1,0 eV.



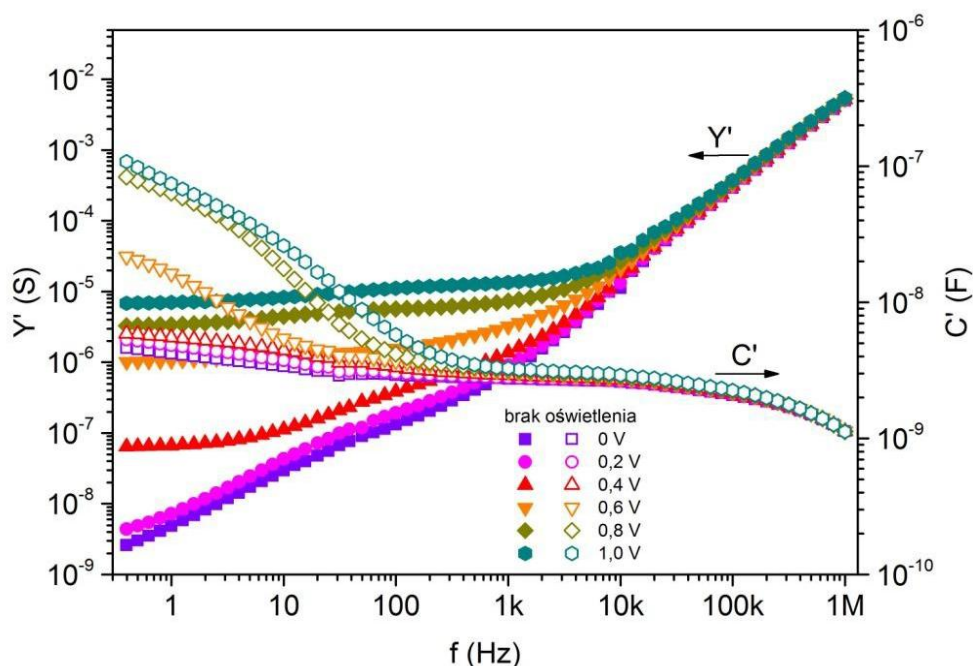
Rys. 6.18. Gęstość prądu zwarcia w funkcji natężenia monochromatycznego oświetlenia zmierzone dla układu ITO/MoO₃/DBP/PTCBI/BCP/Ag przy następujących długościach fal: 530 nm, 615 nm i 750 nm (symbole). Linie ciągłe przedstawiają dopasowania do przedstawionych wyników doświadczalnych.



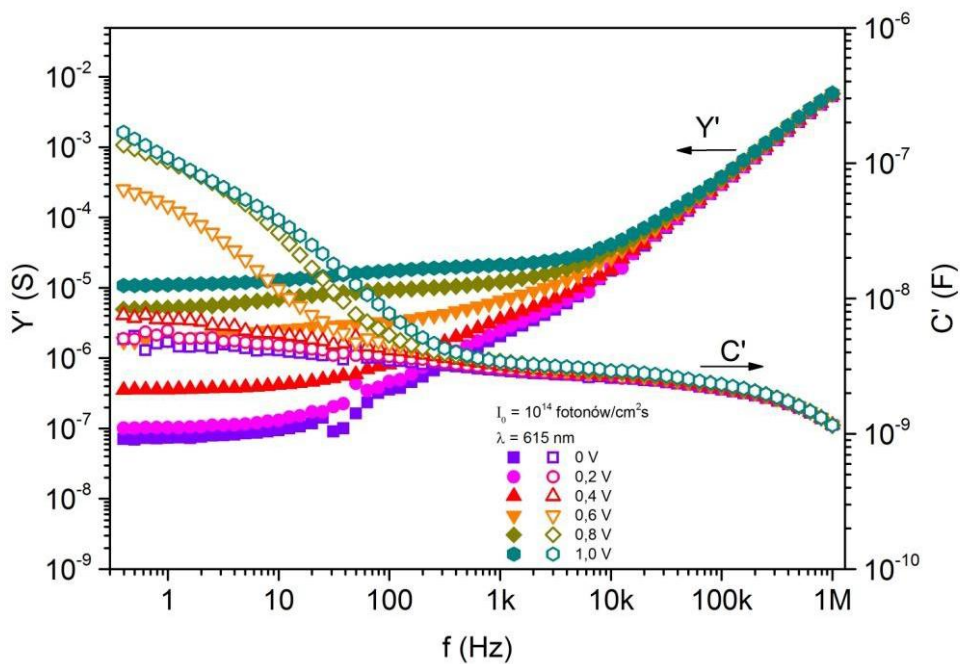
Rys. 6.19. Napięcie układu rozwartego w funkcji natężenia oświetlenia dla układu ITO/MoO₃/DBP/PTCBI/BCP/Ag przy 530 nm, 615 nm i 750 nm (symbole). Linie ciągłe przedstawiają dopasowania do przedstawionych wyników doświadczalnych.

Charakterystyki gęstości prądu zwarcia i napięcia układu rozwartego w funkcji natężenia monochromatycznego oświetlenia badanego układu zostały zmierzone dla długości

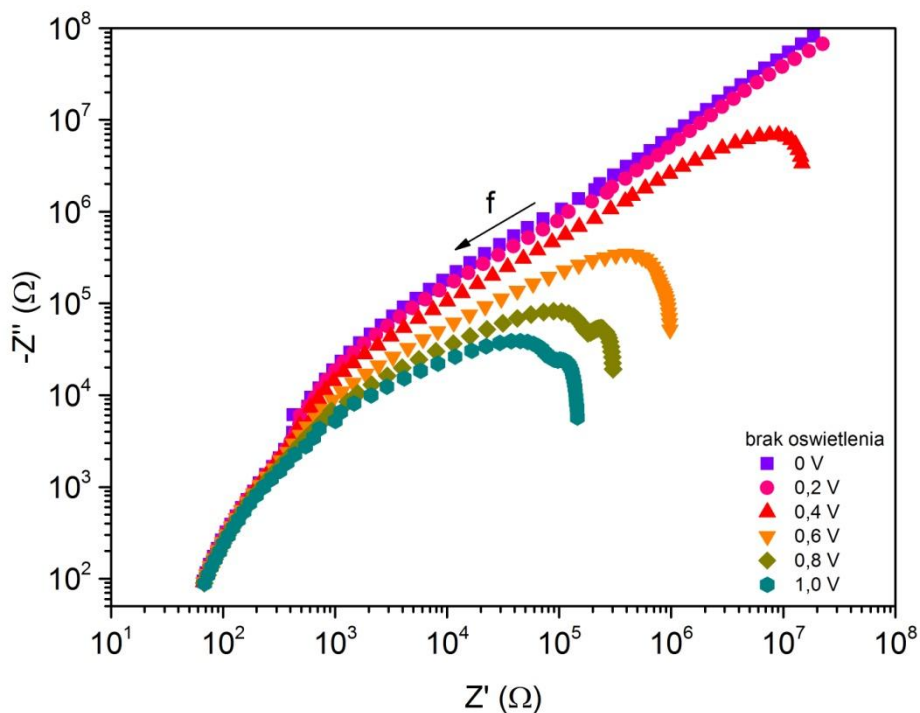
fal 530 nm, 615 nm i 750 nm i przedstawione na rysunkach 6.18 i 6.19. Z zależności gęstości prądu zwarcia od natężenia oświetlenia można odczytać, że w badanym układzie fotowoltaicznym dominujący wpływ na tę zależność ma monomolekularna rekombinacja nośników ładunku [50, 51]. Taki wniosek sugeruje parametr b wynoszący $0,98 \pm 0,01$ (wyznaczone ze współczynnikiem korelacji 99,99%) dla wszystkich trzech charakterystyk zmierzonych dla długości fal: 530 nm, 615 nm i 750 nm. Zależności napięcia układu rozwartego przedstawione na rysunku 6.19 sugerują obecność rekombinacji nośników ładunku z udziałem stanów pułapkowych, ponieważ dla charakterystyk przy długości fali 530 nm i 615 nm współczynnik m przyjmuje wartości odpowiednio $1,86 \pm 0,01$ oraz $1,81 \pm 0,01$ (wyznaczone ze współczynnikami korelacji 99,98% i 99,99%) w zakresie natężenia oświetlenia do 10^{14} fotonów/cm²s. Dla natężenia oświetlenia powyżej 10^{14} fotonów/cm²s wpływ tego procesu maleje, co można wywnioskować z mniejszej wartości współczynnika m , wynoszącej odpowiednio $1,52 \pm 0,01$ oraz $1,44 \pm 0,01$ (wyznaczonej ze współczynnikami korelacji 99,92% i 99,86%).



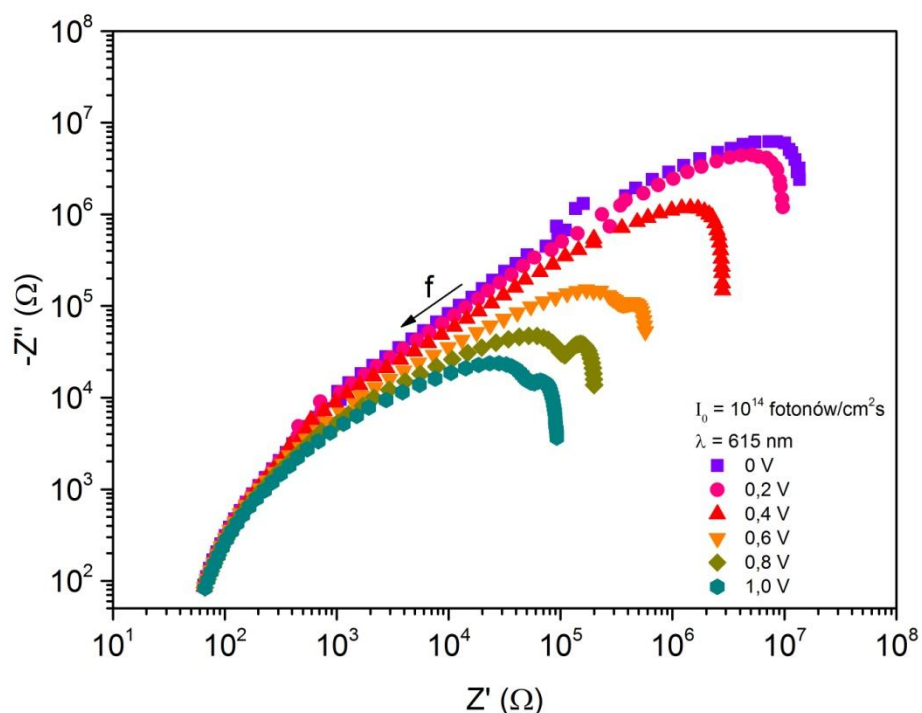
Rys. 6.20. Charakterystyki częstotliwościowe konduktancji (pełne symbole) i składowej rzeczywistej pojemności (puste symbole) przy różnych wartościach napięcia stałego, przy czym wyższy potencjał był na elektrodzie ITO. Pomiary przeprowadzono przy barku oświetlenia.



Rys. 6.21. Charakterystyki częstotliwościowe konduktancji (pełne symbole) i składowej rzeczywistej pojemności (puste symbole) przy różnych wartościach napięcia stałego, przy czym wyższy potencjał był na elektrodzie ITO. Pomiary przeprowadzono przy oświetleniu monochromatycznym o długości fali 615 nm i natężeniu 10^{14} fotonów/cm²s.



Rys. 6.22. Reaktancja w funkcji rezystancji układu ITO/MoO₃/DBP/PTCBI/BCP/Ag przy braku oświetlenia i przy różnych wartościach napięcia stałego, przy czym wyższy potencjał był na ITO.



Rys. 6.23. Reaktancja w funkcji rezystancji układu ITO/MoO₃/DBP/PTCBI/BCP/Ag przy różnych wartościach napięcia stałego, przy czym wyższy potencjał był na ITO. Pomiar przeprowadzono przy oświetleniu monochromatycznym o natężeniu 10^{14} fotonów/cm²s dla długości fali 600 nm.

Charakterystyki małosygnalowej impedancji układu ze złączem DBP/PTCBI zostały zmierzone przy braku oświetlenia oraz przy oświetleniu o natężeniu 10^{14} fotonów/cm²s i długości fali 615 nm. Na rysunkach 6.20 i 6.21 zostały zaprezentowane wyniki pomiarów w postaci małosygnalowej konduktancji i rzeczywistej składowej pojemności. Charakterystyki te zostały zmierzone dla różnych napięć polaryzujących układ w zakresie 0-1 V, przy czym układ był tak skonfigurowany, że wyższy potencjał przyłożono do elektrody ITO. Zarówno przy oświetleniu jak i przy braku oświetlenia można zauważyć, że zależność pojemności od częstotliwości przebiega niemal identycznie i w badanym zakresie częstotliwości jej wartości mieszczą się w przedziale 1-3 nF. Można zauważyć również, że napięcie stałe polaryzujące próbkę praktycznie nie wpływa na wartość pojemności. Natomiast charakterystyki konduktancji dla częstotliwości poniżej 10 kHz wykazują silną zależność od przyłożonego napięcia polaryzującego układ, gdzie konduktancja rośnie wraz ze wzrostem tego napięcia.

Rysunki 6.22 i 6.23 przedstawiają wyniki badań małosygnalowych w reprezentacji typu Cole-Cole, które pokazują zależność urojonej składowej impedancji (reaktancji) od rzeczywistej składowej impedancji (rezystancji) przy braku oświetlenia oraz przy oświetleniu o natężeniu 10^{14} fotonów/cm²s i długości fali 615 nm. Na obu wykresach można zauważyć, że dla rezystancji poniżej 1 kΩ, co odpowiada częstotliwości sygnału przewyższającej 10 kHz, uzyskane krzywe nie zależą od przyłożonego napięcia polaryzującego. W obszarze tym

zauważamy, że przejście do niemal pionowej zależności $-Z''$ w funkcji Z' wystąpi przy $Z'=50-60 \Omega$. Wartość tę można interpretować jako rezystancję szeregową elektrod ITO i Ag. Jednocześnie zauważamy, że otrzymane wykresy Cole-Cole nie mogą być w prosty sposób powiązane z układem zastępczym, tak jak to miało miejsce dla układu ze złączem DBP/ $F_{16}ZnPc$.

6.3. Rozszczepienie ekscytonów na międzypowierzchniach DBP/PTCBI i DBP/ $F_{16}ZnPc$ w świetle widm prądu zwarcia

Jak już wcześniej było powiedziane, ekscytony Frenkla, które są generowane w materiałach organicznych, mają na tyle wysoką energię wiązania, że nie rozpadają się samoistnie na parę elektron-dziura [3, 12, 18, 29, 58, 72]. Jednak, przy odpowiednim offsecie na złączu donor elektronów (ED)/akceptor elektronów (EA) docierające ekscytony mogą rozpadać się na parę CT (skrót od nazwy angielskiej „charge transfer”) z elektronem na molekułe EA i stanem nieobsadzonym na molekułe ED [54, 61, 73-76]. Wydajność tego procesu jest kluczowym parametrem determinującym wydajność ekscytonowych ogniw fotowoltaicznych. Na rysunku 6.2 przedstawione są diagramy energetyczne złącza DBP/ $F_{16}ZnPc$ oraz DBP/PTCBI wykonane na podstawie danych literaturowych. Jak widać w obu przypadkach występuje odpowiedni dla wydajnej dysocjacji ekscytonów układ poziomów energetycznych. Na ekscytony docierające do międzypowierzchni ED/EA mogą mieć wpływ dodatkowe stany kwantowe. Stany te mogą wygaszać ekscytony bezpośrednio lub poprzez ich wcześniejsze pułapkowanie. Nośniki ładunku mogą być również pułapkowane na międzypowierzchni i w ten sposób tworzyć niekorzystne centra rekombinacyjne [12, 18, 77, 78]. Tak więc w ogólności odpowiednia relacja energetyczna pasm transportowych w ED i EA jest warunkiem koniecznym, ale nie wystarczającym do oceny możliwości wykorzystania konkretnego złącza ED/EA w układzie fotowoltaicznym.

Obecnie badania nad ogniwami organicznymi prowadzi się na strukturach zawierających złącza objętościowe, określanych w skrócie ED:EA. W takich strukturach międzypowierzchnia ED/EA jest silnie rozwinięta i bardzo nieregularna. Stosowanie takich ogniw jest podyktowane zbyt krótką drogą dyfuzji ekscytonów w stosunku do koniecznej grubości warstwy, która gwarantowałaby odpowiednią absorpcję padającego promieniowania [59, 78-82]. W takich strukturach teoretycznie wszystkie ekscytony mają w ciągu swojego życia szansę dotrzeć do międzypowierzchni ED/EA. Jednak ocena wydajności rozszczepienia ekscytonu na parę elektron-dziura staje się w tym przypadku dość trudna. Z drugiej strony narzędzie, które umożliwiłoby doświadczalne oszacowanie wydajności

rozszczeplenia ekscytonów w strukturach ze złączem ED/EA byłoby warte zastosowania zanim przejdzie się do żmudnej optymalizacji układu.

W niniejszym rozdziale przedstawiona jest ocena wydajności rozszczepienia ekscytonu na parę elektron-dziura w oparciu o widma EQE badanych układów planarnych. W układach planarnych można rozdzielić EQE na poszczególne procesy, które prowadzą od absorpcji fotonu do generacji fotowoltaicznego prądu zwarcia. Przedstawiony model zostanie zastosowany do oceny wydajności rozszczepienia ekscytonów na parę nośników ładunku na złączach DBP/ $F_{16}ZnPc$ oraz DBP/PTCBI.

6.3.1. Model teoretyczny

W organicznych układach fotowoltaicznych podobnie jak w układach półprzewodnikowych proces generacji nośników ładunku jest procesem jednofotonowym, to znaczy, że jeden foton może co najwyżej wygenerować jedną parę elektron-dziura. Stąd EQE jest definiowane podobnie jak w układach półprzewodnikowych, a więc jako:

$$EQE = \frac{J_{sc}}{e I_p}, \quad (6.3)$$

gdzie e - ładunek elementarny, I_p – powierzchniowa gęstość strumienia fotonów padających na układ, J_{sc} – gęstość prądu zwarcia.

Biorąc pod uwagę kolejne etapy prowadzące do generacji pary elektron-dziura w ogniwach ekscytonowych wartość EQE można przedstawić w postaci następującego iloczynu:

$$EQE = \eta_{transition} \times \eta_{ph-ex} \times \eta_{G_{ex}-\phi_{ex}} \times \eta_{splitting} \quad , \quad (6.4)$$

gdzie $\eta_{transition}$ – współczynnik transmisji promieniowania przez warstwy, przez które przechodzi promieniowanie zanim dotrze do aktywnej warstwy organicznej, η_{ph-ex} – wydajność fotogeneracji ekscytonów, $\eta_{G_{ex}-\phi_{ex}}$ – prawdopodobieństwo, że ekscyton dotrze do złącza ED/EA, $\eta_{splitting}$ – prawdopodobieństwo, że ekscyton, który dociera do międzypowierzchni ED/EA, rozpadnie się na parę elektron- dziura.

Współczynnik $\eta_{transition}$ określa stosunek strumienia fotonów docierających do zewnętrznej aktywnej warstwy organicznej (I_{o1}) do strumienia fotonów padających na ogniwo (I_p). Będzie więc on uwarunkowany efektami odbicia i transmisji przez kolejne międzypowierzchnie, a mianowicie powietrze-elektroda, elektroda-warstwa buforowa, warstwa buforowa-warstwa organiczna. Dodatkowo absorpcja fotonów w obu zewnętrznych warstwach, buforowej i elektrody zewnętrznej, może również obniżyć wartość tego współczynnika. W przypadku, gdy elektroda zewnętrzna jest naniesiona na przezroczyste podłoże, to również to podłoże będzie wpływać na wartość $\eta_{transition}$.

Współczynnik η_{ph-ex} określa stosunek ilości ekscytonów generowanych w warstwach organicznych w jednostce czasu do gęstości strumienia fotonów wnikających do zewnętrznej warstwy organicznej. Określa więc on prawdopodobieństwo, że foton wnikający do warstw organicznych wygeneruje ekscyton. W zakresie pasm absorpcji ekscytonowej absorpcja fotonu prowadzi do generacji ekscytonu. Jeżeli inne procesy absorpcji fotonów nie występują, to ilość ekscytonów generowanych w warstwach organicznych w jednostce czasu można wyznaczyć z równania:

$$G_{ex} = \int_0^{d_1+d_2} \left(-\frac{dI}{dx}\right) dx = I_{o1}(1 - e^{-\kappa_1 d_1}) + I_{o1}e^{-\kappa_1 d_1}(1 - e^{-\kappa_2 d_2}) , \quad (6.5)$$

a stąd współczynnik η_{ph-ex} można powiązać z absorpcją warstw organicznych:

$$\eta_{ph-ex} = \frac{G_{ex}}{I_{o1}} = 1 - 10^{-(ABS_1+ABS_2)} , \quad (6.6)$$

gdzie κ_1 i κ_2 są liniowymi współczynnikami absorpcji, d_1 i d_2 są grubościami warstw, ABS_1 i ABS_2 są absorpcjami odpowiednio warstwy 1 i warstwy 2. Tu i dalej przyjęto podejście, że warstwa organiczna, do której najpierw wnika promieniowanie, jest przywoływana indeksem dolnym 1 i będzie ona określana jako zewnętrzna warstwa organiczna. Warstwa 2, natomiast, to ta, do której promieniowanie wnika po przejściu przez warstwę 1 i będzie ona nazywana jako wewnętrzna warstwa organiczna.

Współczynnik $\eta_{G_{ex} \rightarrow \phi_{ex}}$ określa stosunek gęstości strumienia ekscytonów docierających do międzypowierzchni ED/EA do ilości ekscytonów generowanych w warstwach organicznych w jednostce czasu. Współczynnik ten można więc przedstawić w postaci:

$$\eta_{G_{ex} \rightarrow \phi_{ex}} = \frac{\phi_1 + |\phi_2|}{I_{o1}(1 - 10^{-(ABS_1+ABS_2)})} , \quad (6.7)$$

gdzie ϕ_1 i ϕ_2 są gęstościami strumieni ekscytonów docierających do międzypowierzchni ED/EA odpowiednio od warstwy 1 i warstwy 2. Strumienie ϕ_1 i ϕ_2 są uwarunkowane rozkładem ekscytonów w warstwach organicznych, a ten zależy od rozkładu szybkości generacji ekscytonów, od czasu życia (τ) i długości drogi dyfuzji (L) ekscytonów oraz od oddziaływania ekscytonów z powierzchniami zewnętrznymi warstw organicznych. W fotowoltaicznym ogniwie ekscytonowym dąży się do sytuacji, w której ekscytony docierające do elektrod nie są na nich wygaszane, co powinny zapewniać odpowiednie warstwy buforowe. Z drugiej strony ekscytony docierające do międzypowierzchni ED/EA powinny napotykać odpowiedni offset poziomów energetycznych zapewniający wydajne rozszczepienie ekscytonu na parę elektron-dziura. Jednak nawet, gdy rozszczepienie ekscytonu nie będzie miało dużej wydajności, to obecność stanów kwantowych o energii mniejszej niż energia ekscytonu zwykle prowadzi do wydajnego wygaszania ekscytonów. Stąd można przyjąć, że ekscytony docierające do złącza

ED/EA ulegają całkowitemu wygaszeniu. Na podstawie rozwiązania równania dyfuzji ekscytonów:

$$\kappa_i I_{oi} \exp(-\kappa_i x) - \frac{1}{\tau_i} S_i(x) - D_i \frac{d^2 S_i(x)}{dx^2} = 0, \quad (6.8)$$

przy zadanych warunkach brzegowych dla warstwy zewnętrznej ($i=1$)

$$\left. \frac{dS_1(x)}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad \text{i} \quad S_1(d_1) = 0, \quad (6.9)$$

i dla warstwy wewnętrznej ($i=2$)

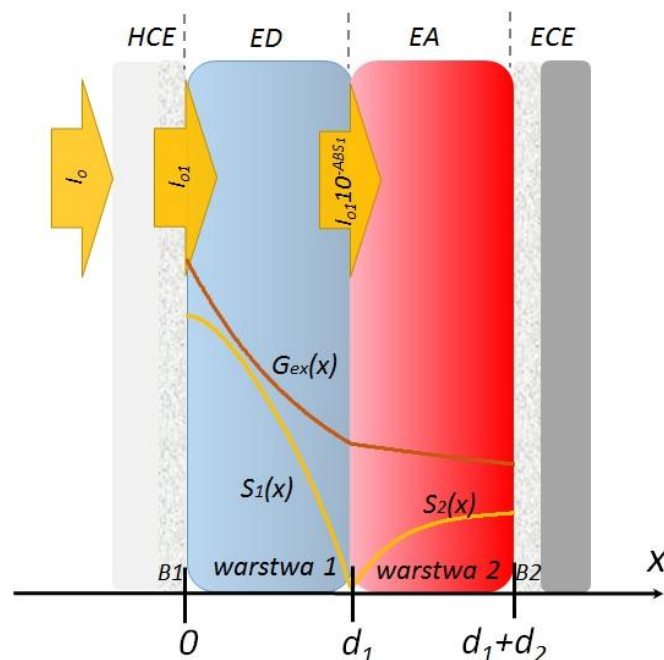
$$S_2(d_1) = 0 \quad \text{i} \quad \left. \frac{dS_2(x)}{dx} \right|_{x=d_1+d_2} = 0, \quad (6.10)$$

możemy wyznaczyć strumienie ϕ_1 i ϕ_2 jako:

$$\phi_1 = -D_1 \left. \frac{dS_1(x)}{dx} \right|_{x \rightarrow d_1^-}, \quad (6.11)$$

$$\phi_2 = -D_2 \left. \frac{dS_2(x)}{dx} \right|_{x \rightarrow d_1^+}, \quad (6.12)$$

gdzie $i=1$ odnosi się do zewnętrznej warstwy, a $i=2$ do wewnętrznej warstwy, $S_1(x)$ i $S_2(x)$ są koncentracjami ekscytonów w warstwach, τ_1 i τ_2 są czasem życia ekscytonów w warstwach, D_1 i D_2 są współczynnikami dyfuzji ekscytonów w warstwach, przy czym $D_1 = L_1^2/\tau_1$ i $D_2 = L_2^2/\tau_2$. Wielkość I_{oi} wyraża gęstość strumienia fotonów wnikających do i -tej warstwy. Zaniedbując odbicie na międzypowierzchni ED/EA można przyjąć: $I_{o2} = I_{o1} \exp(-\kappa_1 d_1)$. Struktura próbki wraz z przyjętą osią x przedstawiona jest na rys. 6.24.



Rys.6.24. Struktura planarnego ekscytonowego ogniwa fotowoltaicznego, przy założeniu, że warstwą zewnętrzną tworzącą złącze ED/EA (warstwa 1) jest ED. Na rysunku zaznaczono przyjęty kierunek oś x , której początek został umieszczony na granicy warstwa buforowa 1 (B1)-warstwa 1. Warstwa wewnętrzna tworząca złącze ED/EA (warstwa 2) jest zaopatrzona w warstwę buforową 2 (B2). Liniami ciągłymi przedstawiono schematycznie rozkład szybkości generacji ekscytonów (linia brązowa) i rozkład ekscytonów (linia żółta) w warstwach aktywnych ogniwa.

Strumienie ekscytonów docierające do międzypowierzchni ED/EA wyznaczone zgodnie z (6.11) i (6.12) na podstawie rozwiązania równania dyfuzji ekscytonów (6.8) przy warunkach brzegowych (6.9) i (6.10) (tzn. całkowite odbicie przy warstwach buforowych i całkowite wygaszanie na międzypowierzchni ED/EA) przyjmują następujące postacie:

- dla ekscytonów docierających do międzypowierzchni ED/EA od strony zewnętrznej warstwy organicznej:

$$\phi_1 = \frac{(L_1\kappa_1)I_{o1}}{(1-(L_1\kappa_1)^2)} \left(L_1\kappa_1 e^{-\kappa_1 d_1} - \frac{A_1 e^{\frac{d_1}{L_1} + B_1} e^{-\frac{d_1}{L_1}}}{C_1} \right) \quad (6.13)$$

$$z \quad A_1 = L_1\kappa_1 e^{-\frac{d_1}{L_1}} - e^{-\kappa_1 d_1} ,$$

$$B_1 = L_1\kappa_1 e^{\frac{d_1}{L_1}} + e^{-\kappa_1 d_1} ,$$

$$C_1 = e^{-\frac{d_1}{L_1}} + e^{\frac{d_1}{L_1}}$$

- dla ekscytonów docierających do międzypowierzchni ED/EA od strony wewnętrznej warstwy organicznej:

$$\phi_2 = \frac{(L_2\kappa_2)I_{o1} 10^{-ABS_1}}{(1-(L_2\kappa_2)^2)} \left(\kappa_2 L_2 - \frac{A_2 + B_2}{C_2} \right) \quad (6.14)$$

$$z \quad A_2 = L_2\kappa_2 e^{-\kappa_2 d_2} - e^{-\frac{d_2}{L_2}} ,$$

$$B_2 = L_2\kappa_2 e^{-\kappa_2 d_2} + e^{\frac{d_2}{L_2}} ,$$

$$C_2 = e^{\frac{d_2}{L_2}} + e^{-\frac{d_2}{L_2}} .$$

Strumień ekscytonów ϕ_2 jest przeciwnie zwrócony w stosunku do osi x , stąd w równaniu (6.7) występuje wartość bezwzględna ϕ_2 .

Tu warto zwrócić uwagę, że strumienie ϕ_1 i ϕ_2 zależą od iloczynów $L_i\kappa_i$, $\kappa_i d_i$ oraz od stosunku d_i/L_i , a nie zależą bezpośrednio od τ_i . Można powiedzieć, że jedynie pośrednio strumienie ϕ_1 i ϕ_2 zależą od τ_i , gdyż dla długożyjących stanów ekscytonowych, takich jak ekscytony trypletowe, droga dyfuzji L_i może być wyraźnie dłuższa. Jednak zwykle w ogniwach ekscytonowych generowane są singletowe ekscytony Frenkla, których czas życia jest 10^{-8} s. W takim przypadku strumień ekscytonów docierających do międzypowierzchni ED/EA będzie

uwarunkowany jedynie przez grubości warstw organicznych, współczynniki absorpcji tych warstw i długości drogi dyfuzji ekscytonów w tych warstwach, a właściwie przez iloczyny $L_i \kappa_i$, $\kappa_i d_i$ oraz przez stosunek d_i/L_i .

Wygaszanie ekscytonów na międzypowierzchni ED/EA może zachodzić na różne sposoby. Ekscytony docierające do międzypowierzchni mogą zostać spułapkowane, po czym samoistnie zrekombinować. Mogą zostać wygaszone przez spułapkowane na powierzchni nośniki ładunku. Mogą również przy odpowiednim offsecie energetycznym zdysocjować na parę elektron-dziura z elektronem na molekułe EA i stanem nieobsadzonym na molekułe ED. Jeżeli energia wiązania takiego stanu CT nie jest zbyt duża to mogą one rozpocząć penetrację warstw organicznych, przy czym elektrony penetrują warstwę EA, a dziury penetrują warstwę ED [3]. Jeżeli elektroda zbierająca elektrony (ECE) i elektroda zbierająca dziury (HCE) są zwarte, to przez układ płynie prąd zwarcia, który jest uwarunkowany szybkością generacji par elektron-dziura. Oznaczając prawdopodobieństwo, że ekscyton docierający do złącza ED/EA wygeneruje odpowiednią parę CT, przez P_{Si} , możemy współczynnik rozszczepienia wyrazić równaniem:

$$\eta_{splitting} = \frac{P_{S1}\phi_1 + P_{S2}|\phi_2|}{\phi_1 + |\phi_2|}, \quad (6.15)$$

gdzie P_{S1} i P_{S2} są prawdopodobieństwami wygenerowania na złączu ED/EA pary elektron-dziura przez ekscytony docierające odpowiednio z zewnętrznej warstwy i z wewnętrznej warstwy.

Wartość P_{Si} równa 1 może być osiągnięta, jeżeli każdy ekscyton docierający do międzypowierzchni generuje parę elektron-dziura. Jest to sytuacja, gdy udział innych procesów wygaszania ekscytonów na międzypowierzchni jest zaniedbywalnie mały. Takie złącze uznalibyśmy za idealne i warte dalszych badań zarówno w planarnych, jak i w objętościowych strukturach fotowoltaicznych. Złącze o wysokiej wartości P_{Si} można również rozważać jako korzystne zarówno dla fotowoltaiki jak i fotodetekcji promieniowania VIS [29].

6.3.2. Aspekty techniczne procedury

Zgodnie z definicją przedstawioną w równaniu (6.4) mierząc widmo J_{sc} przy stałej gęstości strumienia fotonów możemy określić widmo EQE. Oprócz $\eta_{splitting}$ widmo EQE jest uwarunkowane trzema czynnikami, takimi jak: η_{ph-ex} , $\eta_{G_{ex}-\phi_{ex}}$ i $\eta_{transition}$. Pierwszy z tych czynników, mianowicie η_{ph-ex} , zgodnie ze wzorem (6.6) jest prosty do wyznaczenia, gdyż wystarczy zmierzyć absorbancję warstw ED i EA. Wielkość tę można również wyznaczyć z widma liniowego współczynnika absorpcji warstw i rzeczywistych grubości tych warstw. Drugi czynnik, to jest $\eta_{G_{ex}-\phi_{ex}}$ zdefiniowany przez (6.7), możemy wyznaczyć wykorzystując (6.13) i (6.14). Tu jednak oprócz grubości warstw i widma liniowego współczynnika absorpcji

konieczna jest znajomość wartości długości drogi dyfuzji ekscytonów zarówno w ED jak i w EA. Istnieje wiele metod wyznaczania drogi dyfuzji ekscytonów w materiałach organicznych i dla wielu warstw organicznych ten parametr jest dość dokładnie określany [78]. Można więc w tym przypadku skorzystać z danych literaturowych.

Dość złożoną kwestią wydaje się oszacowanie wartości czynnika $\eta_{transition}$. Jak już wcześniej było wspomniane, na jego wartość nakładają się wszystkie procesy odbicia i transmisji oraz absorpcji, jakim podlega padająca wiązka promieniowania zanim wniknie do warstwy 1. Problem ten można jednak rozwiązać doświadczalnie, mianowicie poprzez utrzymywanie stałej wartości gęstości strumienia fotonów wnikających w warstwę 1. Kontrolowana więc jest nie wiązka padająca na układ, a wiązka, która przechodzi przez podłoże szklane, elektrodę zewnętrzną i warstwę buforową 1, to jest I_{o1} . Zgodnie z definicją *EQE* (równanie (6.4)) oraz z definicją współczynnika $\eta_{transition}$ zauważamy, że:

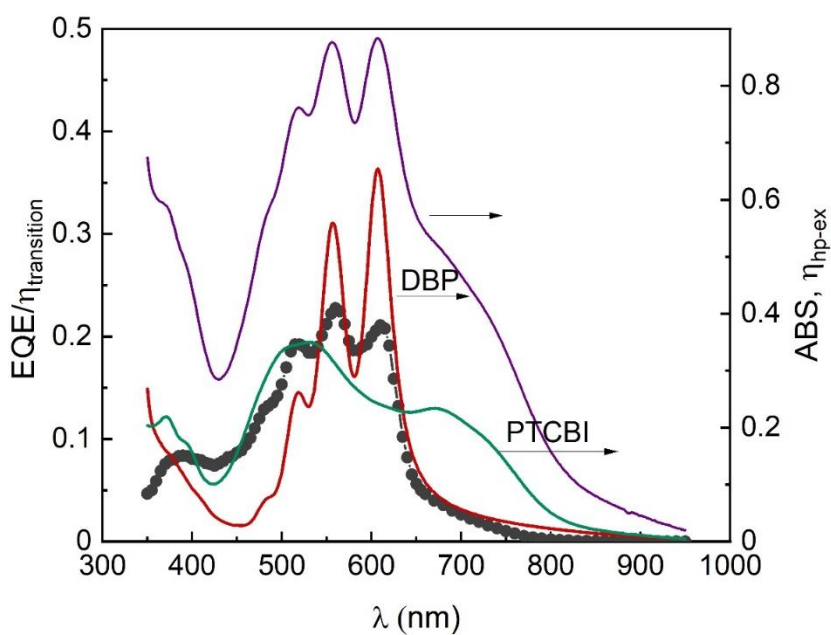
$$\frac{J_{sc}}{e I_{o1}} = \frac{EQE}{\eta_{transition}} \quad (6.16)$$

Przeprowadzając w ten sposób pomiary łatwo z widma J_{sc} wyznaczmy doświadczalnie widma $EQE/\eta_{transition}$, do którego możemy przyrównywać widmo $\eta_{ph-ex} \times \eta_{G_{ex} \rightarrow \phi_{ex}} \times \eta_{splitting}$. Iloczyn $\eta_{ph-ex} \times \eta_{G_{ex} \rightarrow \phi_{ex}}$ jest zdeterminowany przez grubości warstw, widma liniowych współczynników absorpcji oraz wartości długości drogi dyfuzji ekscytonów w warstwach. Współczynnikiem nieznanym jest natomiast współczynnik $\eta_{splitting}$, który ze względu na zależność od strumieni ekscytonów ϕ_1 i ϕ_2 , będzie funkcją długości fali. Współczynnikami modelującymi widmo $\eta_{splitting}$ są prawdopodobieństwa rozpadu ekscytonów docierających do międzypowierzni ED/EA na parę elektron-dziura. Oczywiście jest, że prawdopodobieństwo to może być różne dla różnych ekscytonów, tzn. docierających od różnych warstw, stąd dla warstwy 1 oznaczamy je jako P_{S1} , a dla warstwy 2 oznaczamy je jako P_{S2} . Teraz zmieniając wartości P_{S1} i P_{S2} można próbować dopasować widmo $\eta_{ph-ex} \times \eta_{G_{ex} \rightarrow \phi_{ex}} \times \eta_{splitting}$ obliczane z parametrów warstw (widma liniowego współczynnika absorpcji i grubości warstw) i długości drogi dyfuzji ekscytonów w warstwach do doświadczalnego widma $EQE/\eta_{transition}$.

6.3.3. Zastosowanie modelu

Przedstawioną powyżej procedurę zastosowano do oceny wydajności prawdopodobieństwa dysocjacji ekscytonów na dwóch międzypowierzchniach ED/EA, mianowicie DBP/F₁₆ZnPc i DBP/PTCBI. W obu przypadkach widzimy odpowiedni offset do wydajnej dysocjacji ekscytonów na międzypowierzchni ED/EA. Różnicę między poziomem transportującym elektrony w EA a poziomem transportującym dziury w ED można oszacować na 0,9 eV dla DBP/F₁₆ZnPc [46, 83] i 1,0 eV [46, 84, 85] dla DBP/PTCBI.

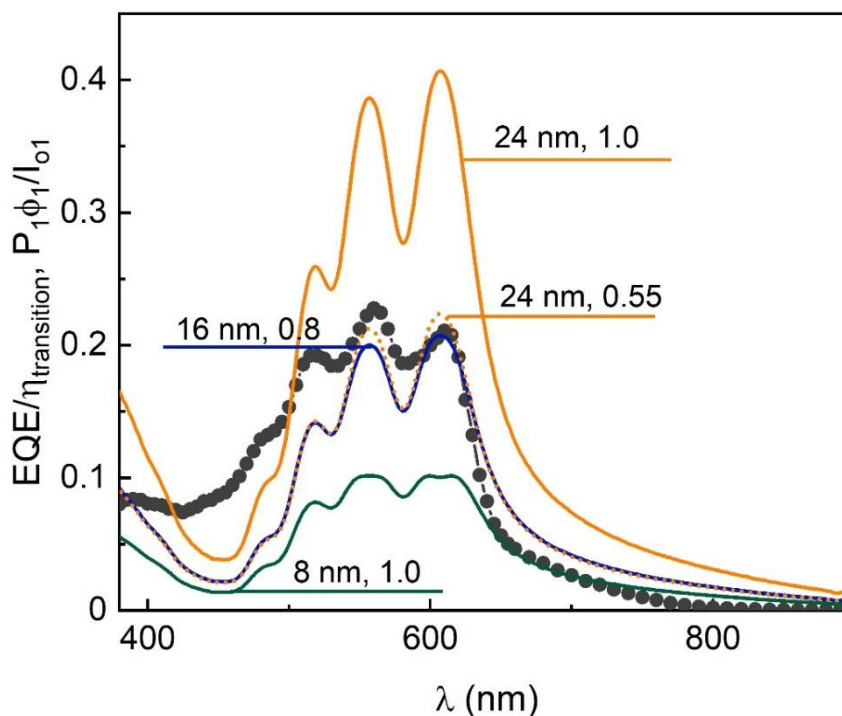
Na rysunkach 6.4 i 6.13 przedstawiono widma prądu zwarcia otrzymane przy $I_0=10^{14}$ fotonów/(cm²s). Tu warto zwrócić uwagę, że zgodnie z przyjętym w modelu oznaczeniem I_{o1} jest tym samym, co wcześniej I_0 . Można więc napisać, że widma J_{sc} przedstawione na rysunkach 6.4 i 6.13 zostały otrzymane przy $I_{o1}=10^{14}$ fotony/(cm²s). Dzieląc zgodnie z (6.16) J_{sc} przez eI_{o1} otrzymujemy widma $EQE/\eta_{transition}$, które są przedstawione w postaci kropek na rysunkach 6.25-6.28 dla układu ITO/MoO₃/DBP/PTCBI/BCP/Ag i na rysunkach 6.29-6.32 dla układu ITO/MoO₃/DBP/F₁₆ZnPc/BCP/Ag. W oparciu o widma ABS warstw aktywnych zastosowanych w badanych układach i prezentowanych na rysunkach 6.4 i 6.13 wyznaczono widma fotogeneracji ekscytonów (η_{ph-ex}), widma gęstości strumienia ekscytonów docierających do międzypowierzchni ED/EA podzielone przez I_{o1} (i. e. ϕ_1/I_{o1} , ϕ_2/I_{o1}) oraz widma iloczynu $\eta_{ph-ex} \times \eta_{G_{ex}-\phi_{ex}} \times \eta_{splitting}$ obliczone przy różnych wartościach P_{S1} i P_{S2} . Charakterystyki uzyskane w oparciu o widma ABS aktywnych warstw są prezentowane w postaci linii na wykresach 6.25-6.32



Rys. 6.25. Widmo $EQE/\eta_{transition}$ (punkty), widma ABS warstw aktywnych (linie zielona i czerwona) otrzymane na układzie MoO_x/DBP/PTCBI/BCP/Ag oraz zasymulowane na podstawie widm ABS widmo η_{ph-ex} (linia fioletowa).

Porównując rysunki 6.25 i 6.29 zauważamy, że wartości maksimum $EQE/\eta_{transition}$ dla DBP/PTCBI są prawie 5 razy większe niż dla DBP/F₁₆ZnPc. Z drugiej strony widzimy, że ilość ekscytonów generowanych w jednostce czasu w warstwach aktywnych układu ze złączem DBP/F₁₆ZnPc jest dość podobna do ilości ekscytonów generowanych w układzie z DBP/PTCBI w zakresie silnej absorpcji DBP. Jednakże nie ilość generowanych ekscytonów w warstwach aktywnych determinuje prąd zwarcia w planarnych ekscytonowych ogniwach, a jedynie

strumień ekscytonów docierających do międzypowierzchni ED/EA. Ten strumień jest uwarunkowany długością drogi dyfuzji ekscytonów w warstwie organicznej.

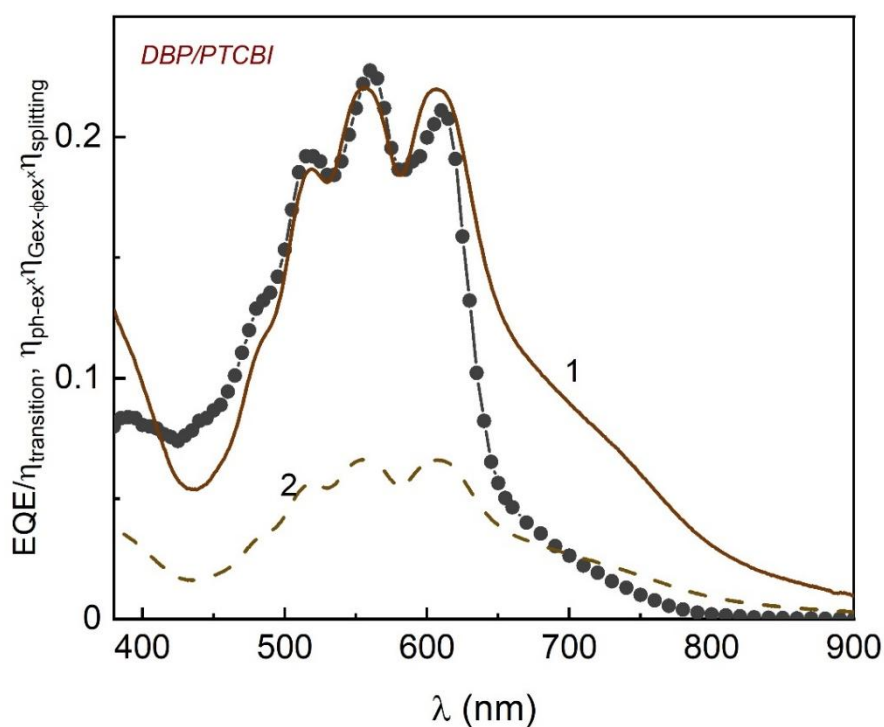


Rys. 6.26. Widmo $EQE/\eta_{transition}$ (punkty) otrzymane na układzie $MoO_3/DBP/PTCBI/BCP/Ag$ oraz widma $P_{S_1}\phi_1/I_{O_1}$ (linie) dla czterech zestawów parametrów, mianowicie: 1 - $L_1=8$ nm i $P_{S_1}=1$; 2 - $L_1=16$ nm i $P_{S_1}=0.8$; 3 - $L_1=24$ nm i $P_{S_1}=0.55$; 4 - $L_1=24$ nm i $P_{S_1}=1.0$.

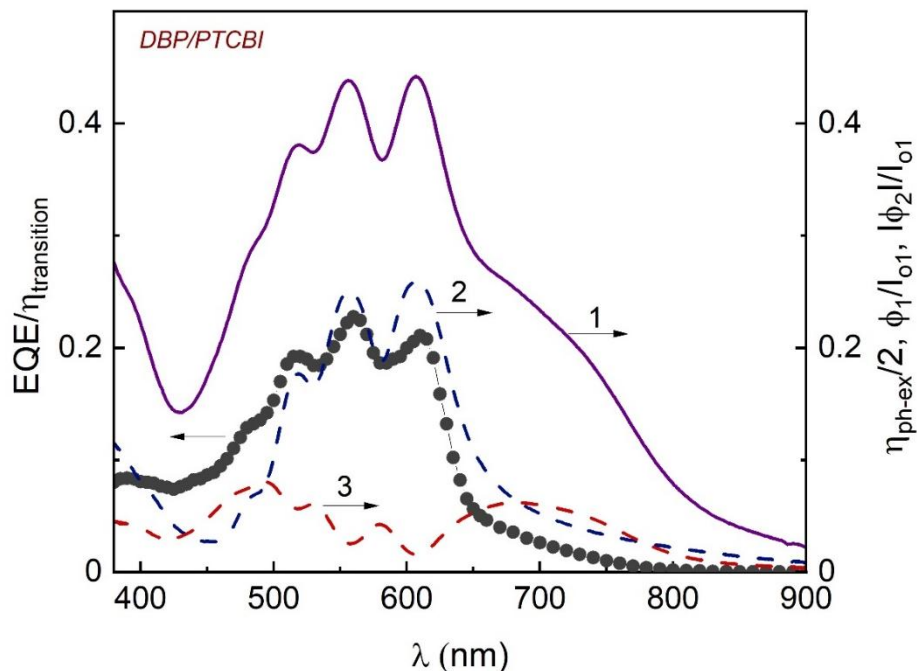
W przypadku materiału organicznego DBP, to w literaturze są podawane dwie wartości dyfuzji ekscytonów, mianowicie 7 nm [86] i 16 nm [46]. Zastanówmy się, czy z przeprowadzonych pomiarów można rozstrzygnąć, która z tych wartości jest bardziej prawdopodobna. Ponieważ w badanych układach światło najpierw penetruje DBP a w drugiej kolejności warstwę akceptora elektronów, wydaje się całkiem rozsądnym założyć, że w zakresie najsilniejszej absorpcji DBP udział w J_{sc} ekscytonów generowanych w EA jest do zaniedbania w stosunku do ekscytonów w DBP. Opierając się na tym założeniu wyznaczono widmo $P_{S_1}\phi_1/I_{O_1}$ dla różnych wartości długości drogi dyfuzji ekscytonów w DBP (L_1) oraz różnych wartości P_{S_1} . Można oczekiwać, że w zakresie silnej absorpcji DBP widmo $P_{S_1}\phi_1/I_{O_1}$ winno odpowiadać widmu $EQE/\eta_{transition}$.

Na rysunku 6.26 przedstawione są przykładowe wyniki symulacji widma $P_{S_1}\phi_1/I_{O_1}$ dla czterech zestawów parametrów, mianowicie $L_1=8$ nm i $P_{S_1}=1$, $L_1=16$ nm i $P_{S_1}=0.8$, $L_1=24$ nm i $P_{S_1}=0.55$ oraz $L_1=24$ nm i $P_{S_1}=1.0$. Tu widać wyraźnie, że $L_1=8$ nm daje zbyt małe wartości $P_{S_1}\phi_1/I_{O_1}$ by było one porównywalne z wartościami $EQE/\eta_{transition}$. By uzyskać wartość J_{sc} mierzoną doświadczalnie w zakresie silnej absorpcji DBP droga dyfuzji ekscytonów w DBP musi

wynosić co najmniej 13,8 nm. Byłaby to wystarczająca długość drogi dyfuzji ekscytonów w DBP, jeżeli wszystkie ekscytony docierające do międzypowierzchni ED/EA od strony DBP ulegałyby wydajnemu rozszczepieniu na parę elektron dziura. Jeżeli natomiast P_{S1} byłoby mniejsze od 1, to droga dyfuzji powinna być odpowiednio większa od 13,8 nm. Jednak, wraz ze wzrostem długości dyfuzji ekscytonów pogłębia się struktura $P_{S1}\phi_1/I_{01}$, to znaczy rośnie różnica między lokalnymi maksimami a lokalnymi minimami widma $P_{S1}\phi_1/I_{01}$ i efekt ten może być również zauważalny w widmie $EQE/\eta_{transition}$ (można porównać widmo przy 16 nm i 0,8 z widmem przy 24 nm i 0,55). Dla podawanej w literaturze wartości L_1 równej 16 nm [46] najlepsze dopasowanie $P_{S1}\phi_1/I_{01}$ do $EQE/\eta_{transition}$ w zakresie silnej absorpcji DBP otrzymuje się przy $P_{S1} = 0,8$ (patrz fioletowa linia i seria kółek). Stąd możemy wnioskować, że prawdopodobieństwo, że ekscytony generowane w DBP i docierające do międzypowierzchni ED/EA ulegną rozszczepieniu na międzypowierzchni DBP/PTCBI wynosi 80%.



Rys. 6.27. Widmo $EQE/\eta_{transition}$ (punkty) otrzymane na układzie $MoO_x/DBP/PTCBI/BCP/Ag$ oraz zasymulowane na podstawie widm ABS widma $\eta_{ph-ex} \times \eta_{G_{ex}-\phi_{ex}} \times \eta_{splitting}$ przy $L_1=16$ nm i $L_2=9$ nm dla dwóch różnych wartości prawdopodobieństwa rozszczepienia ekscytonów: $P_{S1} = P_{S2}=0.8$ (linia 1) $P_{S1} = P_{S2}=0.24$ (linia 2).



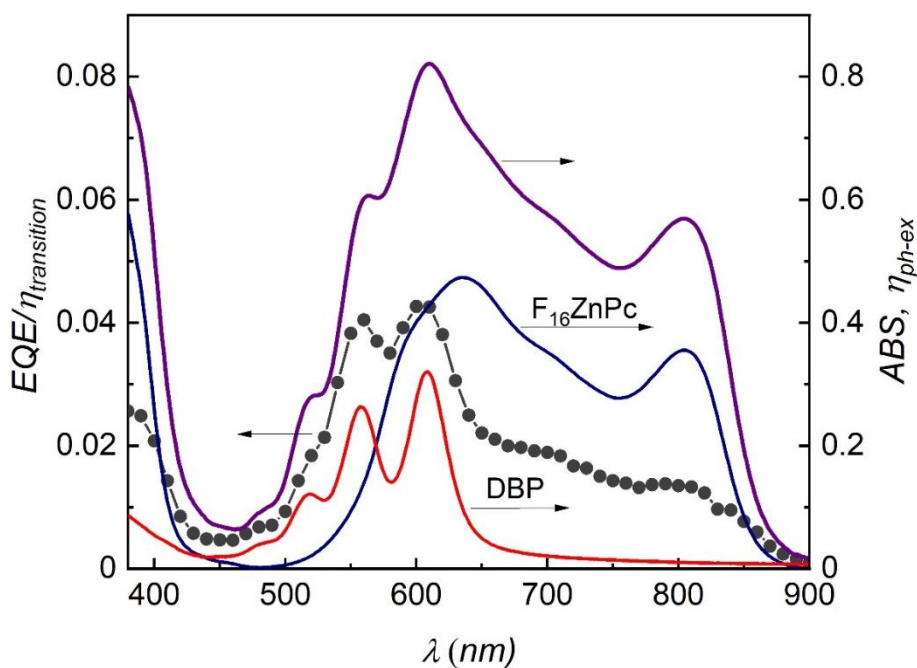
Rys. 6.28. Widmo $EQE/\eta_{transition}$ (punkty) otrzymane na układzie $MoO_x/DBP/PTCBI/BCP/Ag$ oraz zasymulowane na podstawie widm ABS widmo η_{ph-ex} (linia 1), widmo ϕ_1/I_{o1} przy $L_1=16$ nm (linia 2), widmo ϕ_2/I_{o1} przy $L_2=9$ nm (linia 3).

Na kolejnym rysunku, tj. rys. 6.27, pokazane jest najlepsze dopasowanie $\eta_{ph-ex} \times \eta_{G_{ex}-\phi_{ex}} \times \eta_{splitting}$ z uwzględnieniem ekscytonów generowanych w PTCBI. Dzięki uwzględnieniu generacji ekscytonów w PTCBI (o długości drogi dyfuzji równej 9 nm i zakładając prawdopodobieństwo rozszczepienia tych ekscytonów na międzypowierzchni ED/EA również równe 0,8) obszar dobrego dopasowania $\eta_{ph-ex} \times \eta_{G_{ex}-\phi_{ex}} \times \eta_{splitting}$ do $EQE/\eta_{transition}$ poszerzył się wyraźnie w zakresie krótszych fal. Widma $\eta_{ph-ex} \times \eta_{G_{ex}-\phi_{ex}} \times \eta_{splitting}$ i $EQE/\eta_{transition}$ dobrze pasują do siebie w szerokim zakresie obszaru widzialnego sięgającego aż do 650 nm. Dlatego też można powiedzieć, że prawdopodobieństwo rozszczepienia ekscytonów na międzypowierzchni DBP/PTCBI na poziomie 0,8 jest dobrze podparte doświadczalnie.

Jednakże dla długości fal powyżej silnej absorpcji DBP, tj. dla fal dłuższych niż ok. 650 nm, widmo $\eta_{ph-ex} \times \eta_{G_{ex}-\phi_{ex}} \times \eta_{splitting}$ słabo koreluje z widmem $EQE/\eta_{transition}$. Tu przyjęcie prawdopodobieństwa rozszczepienia ekscytonów na poziomie 0,24 prowadziłoby do lepszej korelacji. Jednak teza o słabszej dysocjacji ekscytonów generowanych w tym zakresie może budzić pewne wątpliwości, więc zagadnienie to wymaga jeszcze dalszych badań. Generalnie, można powiedzieć, że przy względnie niskich wartościach EQE i gdy nie występuje wyraźna struktura widmowa EQE , istnieje możliwość dopasowania $\eta_{ph-ex} \times \eta_{G_{ex}-\phi_{ex}} \times$

$\eta_{splitting}$ do $EQE/\eta_{transition}$ dla całkiem szerokiego zakresu drogi dyfuzji ekscytonów lub prawdopodobieństwa rozszczepienia ekscytonów.

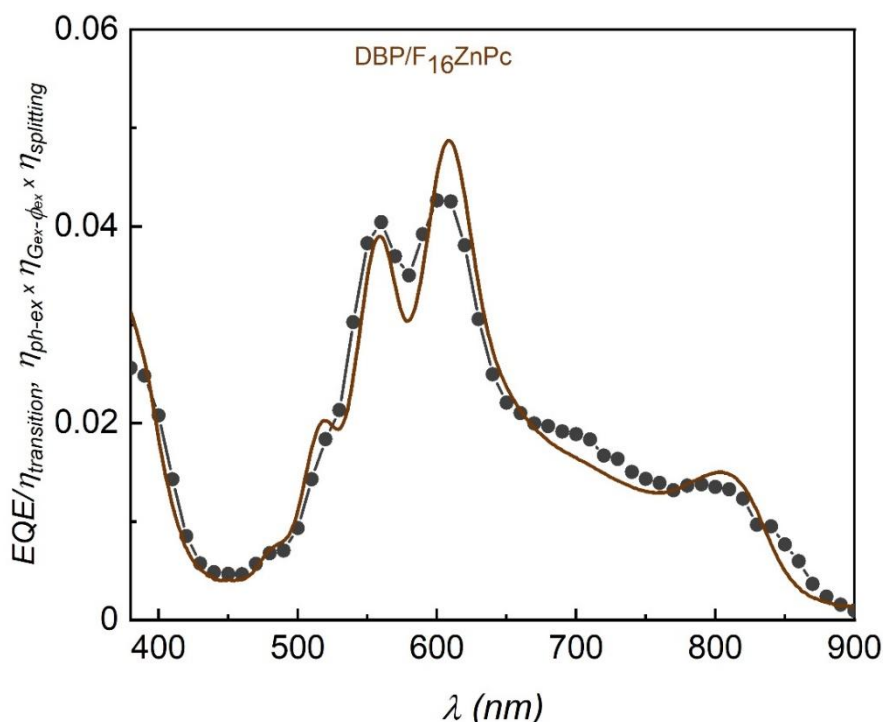
Na rysunku 6.28 przedstawiono widma strumieni ekscytonów docierających do międzypowierzchni DBP/PTCBI od strony DBP (linia 2) i od strony PTCBI (linia 3). Na wykresie tym widać wyraźnie filtrację promieniowania skutkującą tym, że w zakresie silnej absorpcji DBP praktycznie nie są generowane ekscytony w warstwach EA. Widmo strumienia ekscytonów docierających do międzypowierzchni od strony PTCBI przyjmuje minima dla maksimów absorpcji DBP. Stąd wkład tych ekscytonów w widmo $EQE/\eta_{transition}$ może być obserwowany tylko poza silną absorpcją DBP. Porównując linię 1 na rys. 6.27 z liniami 2 i 3 na rys. 6.28 w zakresie fal krótszych niż 650 nm widzimy, że ekscytony generowane w PTCBI modyfikują trochę strukturę widma J_{sc} w zakresie silnej absorpcji DBP oraz wyraźnie dają wkład do widma J_{sc} dla długości fal poniżej 500 nm.



Rys. 6.29. Widmo $EQE/\eta_{transition}$ (punkty), widma ABS warstw aktywnych (linie niebieska i czerwona) otrzymane na układzie $MoO_x/DBP/F_{16}ZnPc/BCP/Ag$ oraz widmo symulowane na podstawie widm ABS widmo η_{ph-ex} (linia fioletowa).

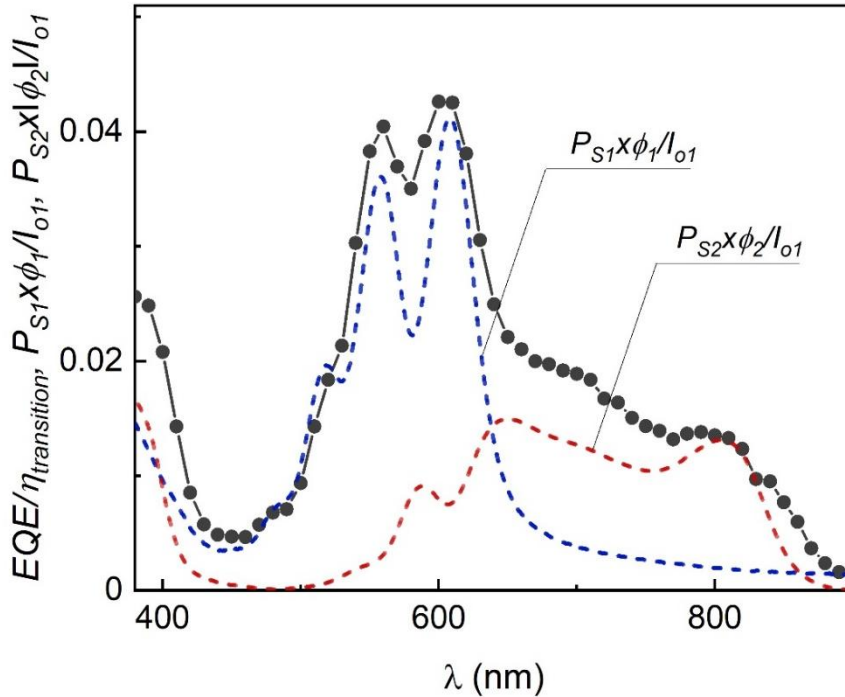
Przechodząc do układu $ITO/MoO_3/DBP/F_{16}ZnPc/BCP/Ag$ widać, że widmo $EQE/\eta_{transition}$ osiąga około pięć razy mniejsze wartości niż dla układu $ITO/MoO_3/DBP/PTCBI/BCP/Ag$. Rysunek 6.30 przedstawia dopasowanie widma $\eta_{ph-ex} \times \eta_{G_{ex}-\phi_{ex}} \times \eta_{splitting}$ do widma $EQE/\eta_{transition}$ dla tego układu. W przypadku ekscytonów w DBP przyjęto taką samą wartość drogi dyfuzji jak w układzie $ITO/MoO_3/DBP/PTCBI/DBP/Ag$, tj. 16 nm. Przyjęcie tej samej wartości jest uzasadnione nie tylko tym samym materiałem warstwy, ale również tymi samymi warunkami nanoszenia i tym samym podłożem. Uzyskanie

zgodności między $\eta_{ph-ex} \times \eta_{G_{ex}-\phi_{ex}} \times \eta_{splitting}$ a $EQE/\eta_{transition}$ w zakresie silnej absorpcji DBP i przy $L_1=16$ nm wymaga przyjęcia P_{S1} na poziomie 0,11 (rys. 6.31). Taka wartość P_{S1} w porównaniu z wartością 0,8 otrzymaną na układzie ITO/MoO₃/DBP/PTCBI/DBP/Ag wskazuje, że ekscytony generowane w DBP ulegają dużo słabszemu rozszczepieniu na złączu DBP/F₁₆ZnPc niż na złączu DBP/PTCBI.

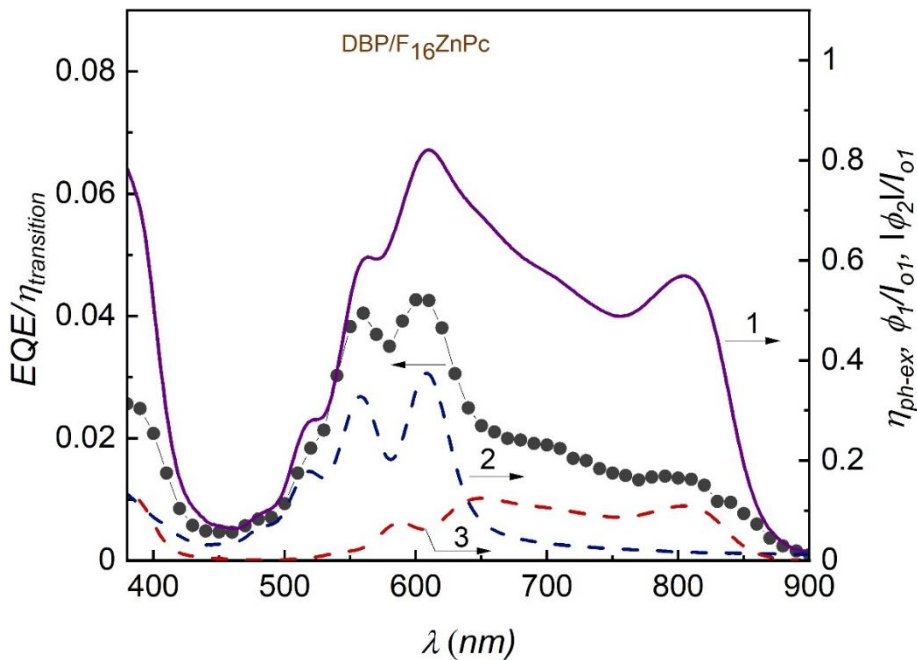


Rys. 6.30. Widmo $EQE/\eta_{transition}$ (punkty) otrzymane na układzie MoO₃/DBP/F₁₆ZnPc/BCP/Ag oraz widmo $\eta_{ph-ex} \times \eta_{G_{ex}-\phi_{ex}} \times \eta_{splitting}$ otrzymane na podstawie widm ABS przy $L_1=16$ nm, $L_2=10$ nm, $P_{S1}=0.11$ i $P_{S2}=0.12$ (linia).

W przypadku warstw aktywnych układu ITO/MoO₃/DBP/F₁₆ZnPc/BCP/Ag można zauważyć niewielkie nakładanie pasm absorpcji. Stąd też łatwo jest określić udział ekscytonów generowanych w poszczególnych warstwach w prądzie J_{sc} . Widać to na rys. 6.31, gdzie przedstawione są widma $P_{S1}\phi_1/I_{01}$ i $P_{S2}\phi_2/I_{01}$, których suma daje $\eta_{ph-ex} \times \eta_{G_{ex}-\phi_{ex}} \times \eta_{splitting}$ przedstawione na rys. 6.30. Tu zauważamy, że również ekscytony generowane w F₁₆ZnPc wykazują słabą wydajność rozszczepienia na złączu DBP/F₁₆ZnPc. W obliczeniach przyjęto $P_{S2}=0,12$. Warto jednak podkreślić, że przyjęte wartości P_{S1} i P_{S2} dają dobrą korelację $\eta_{ph-ex} \times \eta_{G_{ex}-\phi_{ex}} \times \eta_{splitting}$ z $EQE/\eta_{transition}$ w całym badanym zakresie widma J_{sc} , tj. w zakresie silnej absorpcji DBP i silnej absorpcji F₁₆ZnPc. Z przedstawionego dopasowania można oszacować długość drogi dyfuzji ekscytonów w F₁₆ZnPc na równą 10 nm.



Rys. 6.31. Widmo $EQE/\eta_{transition}$ (punkty) otrzymane na układzie $MoO_x/DBP/F_{16}ZnPc/BCP/Ag$ oraz widma $P_{S_1}\phi_1/I_{01}$ i $P_{S_2}\phi_2/I_{01}$ przy wartościach odpowiadających dopasowaniu przedstawionemu w postaci linii na rys. 6.30.



Rys. 6.32. Widmo $EQE/\eta_{transition}$ (punkty) otrzymane na układzie $MoO_x/DBP/F_{16}ZnPc/BCP/Ag$ oraz zasymulowane na podstawie widm ABS widmo $\eta_{ph-ex} \phi_1/I_{01}$ (linia 1), widmo ϕ_1/I_{01} przy $L_1=16$ nm (linia 2), widmo ϕ_2/I_{01} przy $L_2=10$ nm (linia 3).

Na zakończenie warto jeszcze zwrócić uwagę na fakt, że zaproponowana analiza nie wymagała szczególnej relacji między grubościami warstw aktywnych a długościami drogi dyfuzji ekscytonów w tych warstwach. Proponowana metoda nie wymaga optymalizacji układu

branego do badań. Tu warto zwrócić uwagę, że z porównania rysunków 6.25 i 6.29 zauważamy, że wartości maksimum $EQE/\eta_{transition}$ dla DBP/PTCBI są prawie 5 razy większe niż dla DBP/F₁₆ZnPc. Z drugiej strony widzimy, że ilość ekscytonów generowanych w warstwach aktywnych układu ze złączem DBP/F₁₆ZnPc jest praktycznie taka sama jak w układzie z DBP/PTCBI w zakresie silnej absorpcji DBP. Jednakże, gęstość strumieni ekscytonów docierających do międzypowierzchni ED/EA od strony DBP jest na dość zbliżonym poziomie. Porównując ϕ_1/I_{01} na rys. 6.28 z ϕ_1/I_{01} na rys. 6.32 w zakresie silnej absorpcji DBP (porównaj linie 2 na obu rysunkach) można zauważyć, że strumień ekscytonów od strony DBP do międzypowierzchni jest nawet o 30% mniejszy w DBP/PTCBI niż w DBP/F₁₆ZnPc.

Podsumowując można powiedzieć, że przeprowadzona analiza wskazuje na dużo wyższą efektywność rozszczepienia ekscytonów przez złącze DBP/PTCBI niż przez złącze DBP/F₁₆ZnPc. Wydajność rozszczepienia na złączu DBP/PTCBI równa 0,8 wskazuje na atrakcyjność tego złącza dla organicznej fotowoltaiki oraz dla organicznej fotodetekcji w obszarze widzialnym.

6.3.4. Wnioski

W rozdziale 6.3 przedstawiono procedurę oceny efektywności dysocjacji ekscytonów na złączu ED/EA. Procedura ta opiera się na dopasowaniu widma $\eta_{ph-ex} \times \eta_{G_{ex}-\phi_{ex}} \times \eta_{splitting}$, uzyskanego na podstawie absorbancji organicznych warstw aktywnych, grubości warstw aktywnych, długości drogi dyfuzji ekscytonów w warstwach aktywnych, do widma $EQE/\eta_{transition}$, które otrzymuje się na podstawie widma J_{sc} zmierzonego przy stałej gęstości strumienia fotonów wnikających do pierwszej warstwy aktywnej. Parametrami dopasowującymi są prawdopodobieństwa rozszczepienia ekscytonów na międzypowierzchni ED/EA.

Przedstawioną procedurę zastosowano do dwóch układów fotowoltaicznych: ITO/MoO₃/DBP/PTCBI/DBP/Ag i ITO/MoO₃/DBP/F₁₆ZnPc/DBP/Ag. Jeżeli przyjęlibyśmy, że nie jest znana droga dyfuzji ekscytonów w warstwie DBP, to z naszej analizy możemy powiedzieć, że długość drogi dyfuzji ekscytonów w DBP jest nie mniejsza niż 13,8 nm. Z drugiej strony, jeżeli weźmiemy tę wielkość z literatury, a więc 16 nm, to możemy stwierdzić, że prawdopodobieństwo rozszczepienia ekscytonów generowanych w DBP wynosi 0,8 dla złącza DBP/PTCBI i jedynie 0,11 dla złącza DBP/F₁₆ZnPc. Tak więc mimo podobieństwa offsetu energetycznego obu złącz, złącza te wykazują się wyraźnie różną zdolnością do rozszczepienia ekscytonów. Jedynie złącze DBP/PTCBI wykazuje na tyle dużą wydajność rozszczepienia ekscytonów, że można je uznać za atrakcyjne złącze do zastosowań w organicznej fotowoltaice i organicznej fotodetekcji.

6.4. Właściwości elektryczne badanych ogniw w świetle małosygnalowej impedancji

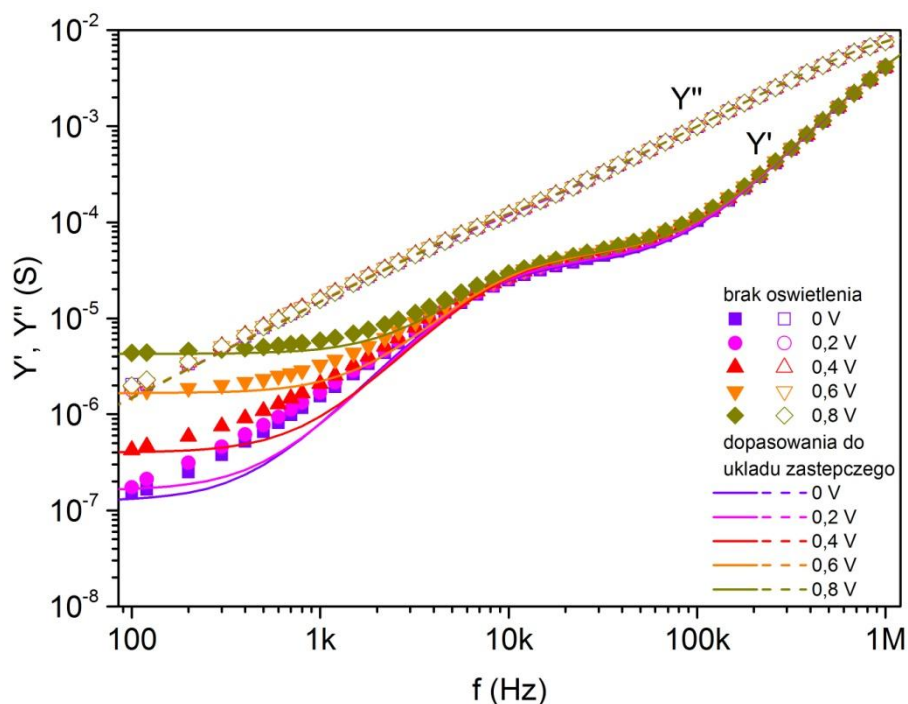
Metoda małosygnalowej impedancji jest bardzo dobrze rozwiniętą metodą badania własności układów półprzewodnikowych. Umożliwia ona między innymi badanie obszarów zubożonych w swobodne nośniki ładunku, badanie procesów generacyjno-rekombinacyjnych lub analizę czasu przelotu nośników ładunku. Metoda ta daje też możliwość określenia obwodu zastępczego elementu półprzewodnikowego oraz analizę wpływu zewnętrznych czynników na składniki tego układu. Z drugiej strony w przypadku organicznych układów metoda małosygnalowej impedancji nie jest jeszcze tak dobrze rozwinięta jak dla układów półprzewodnikowych. Tu można zauważyć, że mimo wielu artykułów prezentujących pomiary małosygnalowe na układach organicznych często analizowana jest tylko jedna składowa małosygnalowej odpowiedzi przyjmując a priori, że tylko jeden proces determinuje widmo małosygnalowej odpowiedzi. Przykładowo zakładając, podobnie jak w przypadku złączy p-n, obecność obszaru zubożonego na międzypowierzchni ED/EA oraz korzystając z wykresu Motta-Schottky'ego analizuje się tylko rzeczywistą składową pojemności, np. [87, 88]. Innym przykładem jest analiza ruchliwości nośników ładunku w oparciu o widma małosygnalowej susceptancji w warunkach prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym, np. [38, 47, 89]. Jeszcze innym częstym zastosowaniem małosygnalowej impedancji w badaniach układów organicznych jest analiza wykresów typu Cole-Cole, najczęściej w postaci ujemnej reaktancji ($-Z''$) w funkcji rezystancji (Z'), np. [90]. Takie podejście daje możliwość określenia elementów układu zastępczego. Z wykresów Cole-Cole łatwo odczytać wartości poszczególnych rezystancji, ale nie widać na nich wartości pojemności. Jednak wykresy te są bardzo przydatne, gdy analizuje się wpływ zewnętrznych czynników na wartości rezystorów występujących w układzie zastępczym, np. [40, 41]. Jednakże, aby określić rolę wszystkich elementów układu zastępczego koniecznym jest przeprowadzenie analizy pełnej odpowiedzi małosygnalowej, tzn. analizy obu składowych małosygnalowej odpowiedzi, a w szczególności wpływu napięcia stałego na te składowe. Warto również zweryfikować korelację między małosygnalową odpowiedzią a charakterystyką prądowo-napięciową.

W niniejszym rozdziale przedstawiona jest analiza widm małosygnalowych otrzymanych na układzie $\text{MoO}_x/\text{DBP}/\text{F}_{16}\text{ZnPc}/\text{BCP}/\text{Ag}$ i prezentowanych na rysunkach 6.8 i 6.9 oraz otrzymanych na układzie $\text{MoO}_x/\text{DBP}/\text{PTCBI}/\text{BCP}/\text{Ag}$ i prezentowanych na rysunkach 6.20 i 6.21.

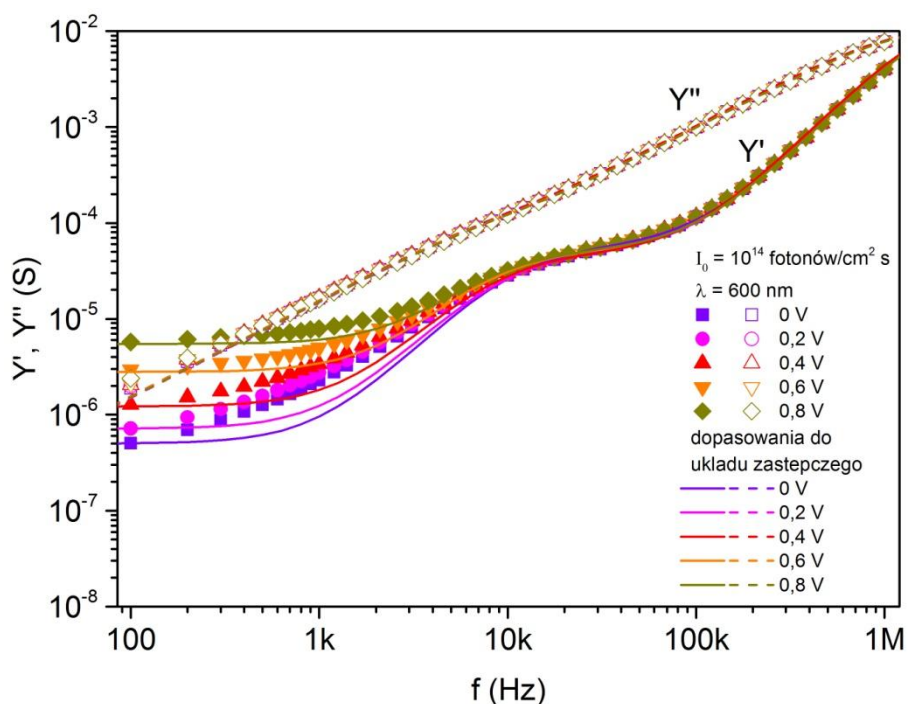
6.4.1. Analiza układu $\text{MoO}_x/\text{DBP}/\text{F}_{16}\text{ZnPc}/\text{BCP}/\text{Ag}$

Prezentowane na rysunkach 6.8-6.11 charakterystyki mogą być powiązane z układem zastępczym przedstawionym na rysunku 6.12, który składa się z pięciu elementów. Wartości tych pięciu elementów można wyznaczyć z dopasowania ich teoretycznych odpowiedzi do wyników doświadczalnych.

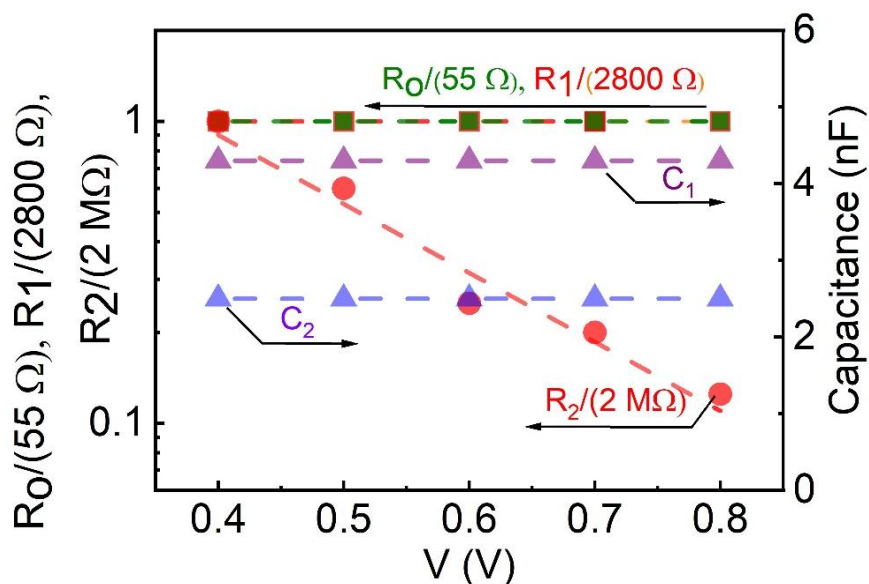
Linie ciągłe na rysunkach 6.33 i 6.34 przedstawiają wyniki dopasowania przeprowadzone oddzielnie dla każdego napięcia stałego. Tu można zauważyć dobrą korelację między symulacjami i wynikami doświadczalnymi dla napięcia powyżej ca. 0,4 V, a więc napięcia stałego przewyższającego fotowoltaiczne napięcie obwodu rozwartego. W tym zakresie można przeanalizować wpływ napięcia stałego na wartości parametrów elementów układu zastępczego. Rysunek 6.35 przedstawia wartości parametrów wszystkich pięciu elementów układu zastępczego w funkcji napięcia stałego.



Rys. 6.33. Małosygnałowa konduktancja (Y') i susceptancja (Y'') otrzymane na układzie $\text{MoO}_x/\text{DBP}/\text{F}_{16}\text{ZnPc}/\text{BCP}/\text{Ag}$ w ciemności przy wybranych wartościach napięcia stałego z wyższym potencjałem na elektrodzie ITO. Symbole przedstawiają wyniki doświadczalne a linie wyniki symulacji dla układu zastępczego przedstawionego na rys. 6.12.



Rys. 6.34. Małosygnałowa konduktancja (Y') i susceptancja (Y'') otrzymane na układzie $\text{MoO}_x/\text{DBP}/\text{F}_{16}\text{ZnPc}/\text{BCP}/\text{Ag}$ przy oświetleniu monochromatycznym światłem ($\lambda=600$ nm i $I_0=10^{14}$ fotonów/ cm^2s) i przy wybranych wartościach napięcia stałego z wyższym potencjałem na elektrodzie ITO. Symbole przedstawiają wyniki doświadczenia a linie wyniki symulacji dla układu zastępczego przedstawionego na rys. 6.12.



Rys. 6.35. Parametry pięciu elementów układu zastępczego przedstawionego na rys. 6.12 w funkcji napięcia.

Jak widać, tylko jeden parametr, mianowicie R_2 wyraźnie zależy od napięcia, podczas gdy inne są stałe. To sugeruje, że te cztery parametry, mianowicie R_0 , R_1 , C_1 , C_2 , są parametrami geometrycznymi układu. $C_1=4,3$ nF i $C_2=2,5$ nF mogą być przypisane geometrycznej pojemności DBP i F_{16}ZnPc , odpowiednio. Biorąc, jednak, pod uwagę grubości

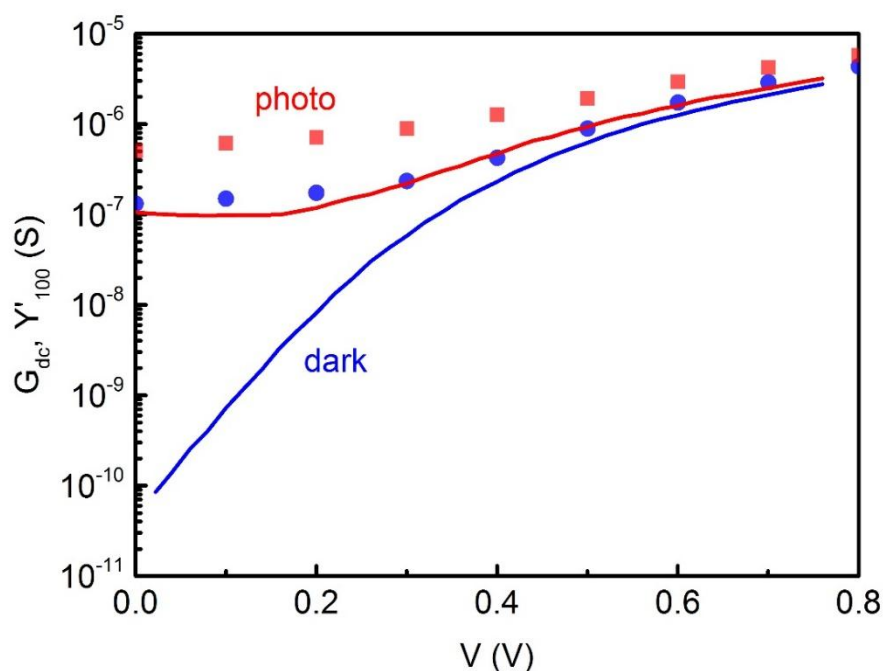
tych warstw, wielkość powierzchni aktywnej, ich stałe dielektryczne można oczekiwać nieco wyższej wartości pojemności geometrycznej. Stąd można przypuszczać, że C_1 nie jest czystą pojemnością geometryczną warstwy DBP. Może to być natomiast pojemność geometryczna warstw DBP i MoO_3 połączonych szeregowo. Analogicznie można przypuszczać, że C_2 jest pojemnością geometryczną układu dwuwarstwowego $\text{F}_{16}\text{ZnPc}/\text{BCP}$. Tu warto zauważyć, że w przeciwieństwie do małosygnałowej odpowiedzi półprzewodnikowego złącza p-n w otrzymanych widmach nie widać żadnego efektu ładunku przestrzennego na międzypowierzchni EA/ED. Można podkreślić, że w przypadku półprzewodnikowych złącz p-n małosygnałowa pojemność obszaru ładunku przestrzennego wyraźnie zależy od napięcia stałego.

Jeżeli więc uzna się, że C_1 i C_2 połączone szeregowo są pojemnością geometryczną układu $\text{MoO}_x/\text{DBP}/\text{F}_{16}\text{ZnPc}/\text{BCP}/\text{Ag}$, to R_0 musi być traktowane jako rezystancja elektrod. Taka rezystancja oczywiście nie zależy od napięcia stałego, a wartość otrzymana w tym przypadku równa 55Ω jest raczej typowa dla rezystancji elektrod w organicznych układach [70, 71, 91, 92]. Jak widać, otrzymana wartość R_0 jest oczywiście zgodna z wartością rezystancji szeregowej elektrod odczytanej wcześniej z rysunków 6.10 i 6.11. W ogólności można powiedzieć, że najprostszą metodą wyznaczania rezystancji szeregowej elektrod układów organicznych są właśnie wykresy typu Cole-Cole w zakresie wyższych częstotliwości.

Aby zinterpretować R_1 i R_2 , warto zauważyć, że w układzie zastępczym przedstawionym na rysunku 6.12 R_1 jest połączone równolegle do C_1 , a R_2 jest w konfiguracji równoległej z C_2 . To pozwala na postawienie tezy, że R_1 może wynikać z rezystancji warstwy DBP, a R_2 z rezystancji F_{16}ZnPc . Ponadto, widać, że R_1 ma dużo mniejszą wartość niż R_2 i jest niezależne od napięcia stałego. Biorąc pod uwagę, że $R_1 \ll R_2$ i że grubość warstwy DBP jest o połowę mniejsza niż warstwa F_{16}ZnPc , można założyć, że przewodność właściwa DBP jest dużo większa niż przewodność właściwa F_{16}ZnPc . Taka teza raczej nie jest zaskakująca, ponieważ wśród materiałów organicznych często materiały dobrze transportujące dziury wykazują wyższe przewodnictwo elektryczne niż materiały wykorzystywane do transportu elektronów [1]. Idąc dalej i zauważając, że R_1 nie zależy od napięcia stałego można przypuszczać, że w badanym ogniwie nie występuje bariera dla dziur przechodzących z ITO poprzez MoO_3 do DBP. Inna sytuacja natomiast jest obserwowana dla rezystancji R_2 , której wartość maleje ze wzrostem napięcia stałego. Biorąc pod uwagę, że jest rozpatrywany prąd płynący od ITO do Ag i że F_{16}ZnPc jest materiałem organicznym o własnościach akceptorowych, R_2 może być powiązane z transportem elektronów z Ag do złącza $\text{F}_{16}\text{ZnPc}/\text{DBP}$. Stąd wpływ napięcia stałego na R_2 może być powiązany z trzema procesami, mianowicie ze wstrzykiwaniem elektronów z Ag do F_{16}ZnPc , transportem elektronów w F_{16}ZnPc lub z rekombinacją elektronów z dziurami na

międzypowierzchni $F_{16}ZnPc/DBP$. Najbardziej prawdopodobnym zdaje się być pierwszy proces, tj. wstrzykiwanie elektronów z Ag do $F_{16}ZnPc$. Można przypuszczać, że dwa pozostałe procesy wiązałyby się z ładunkiem przestrzennym, który winien modyfikować C_2 .

To, co zostało powiedziane powyżej dotyczy sytuacji, gdy układ jest spolaryzowany w kierunku przewodzenia dla napięcia powyżej 0,4 V. Wtedy prąd płynie przez układ od ITO do Ag, charakterystyki stałoprądowe ciemne i jasne zbliżają się do siebie, a małosygnalowe widmo dobrze reprezentuje układ zastępczy przedstawiony na rys 6.12. Natomiast dla niższych napięć stałych, układ zastępczy przestaje dobrze opisywać otrzymane charakterystyki, co widać na przykładzie linii czerwonych i różowych na rysunkach 6.33 i 6.34.



Rys. 6.36. Różniczkowa konduktancja stałoprądowa (G_{dc}) przy braku oświetlenia (linia niebieska) i przy oświetleniu (linia czerwona) oraz małosygnalowa konduktancja (Y'_{100}) przy braku oświetlenia (niebieskie kółka) i przy oświetleniu (czerwone kwadraty) w funkcji napięcia stałego.

Kolejnym przedmiotem analizy może być weryfikacja związku małosygnalowej konduktancji z różniczkową konduktancją stałoprądową. Wiadomo, że dla układów półprzewodnikowych niskoczęstotliwościowa konduktancja zdefiniowana jako

$$Y'_{LF} = \lim_{f \rightarrow 0} Y' \quad (6.17)$$

I różniczkowa konduktancja stałoprądowa zdefiniowana jako

$$G_{dc} = \frac{dJ}{dV} \quad (6.18)$$

wynny być sobie równe, to znaczy, że

$$G_{dc} = Y'_{LF}. \quad (6.19)$$

Rysunek 6.36 przedstawia różniczkową stałoprądową konduktancję (G_{dc} , linie) obliczoną na podstawie danych doświadczalnych przedstawionych na rysunku 6.6 oraz małosygnalową konduktancję (Y'_{100} , punkty) wziętą z widm doświadczalnych, których przykładowe wyniki są przedstawione na rysunkach 6.8 i 6.9, przy częstotliwości sygnału równej 100 Hz. Jak widać, wartości G_{dc} i Y'_{100} są zgodne ze sobą dla wyższych wartości napięcia stałego zarówno w ciemności jak i przy oświetleniu. Z drugiej strony, przy braku oświetlenia wartości G_{dc} i Y'_{100} wyraźnie się różnią w zakresie niższego napięcia. Jednakże, w tym zakresie napięć Y'_{100} , zarówno uzyskane w ciemności jak i przy oświetleniu, dobrze korelują z wartościami G_{dc} uzyskanymi przy oświetleniu. Tu warto zauważyć, że Y'_{100} jest tego samego rzędu przy braku oświetlenia i przy oświetleniu (10^{-7} S i $5 \cdot 10^{-7}$ S odpowiednio) i jednocześnie wielkości te są dużo większe niż G_{dc} przy braku oświetlenia. Ponadto warto zauważyć, że Y'_{100} w ciemności i przy braku oświetlenia jest praktycznie niezależna od napięcia stałego w zakresie niższego napięcia. Wzrost Y'_{100} jest obserwowany dla napięcia wyższego niż ca. 0,4 V i tu Y'_{100} dobrze koreluje z G_{dc} . Tu więc można powiedzieć, że zaproponowany obwód zastępczy jest kompletny i dla niższych wartości częstotliwości nie można oczekiwać żadnych dodatkowych elementów. Wracając do stałej wartości Y'_{100} dla $V < 0,4$ V przy braku oświetlenia, warto zauważyć, że jest to obszar fotowoltaiczny, a więc występowanie w tym obszarze stałej wartości Y'_{100} sugeruje, że jest to równoległa konduktancja pasożytnicza, która wpływa niekorzystnie na efekt fotowoltaiczny. Z rysunku 6.36 widzimy, że jej wartość wynosi 10^{-7} S. Ta wartość jest dużo większa niż wartość różniczkowej stałoprądowej konduktancji w ciemności dla $V < 0,4$ V, która jak już wcześniej zauważono jest uwarunkowana wstrzykiwaniem elektronów z Ag do $F_{16}ZnPc$. Oczywiście, tu może się pojawiać pytanie, dlaczego ta dużo mniejsza konduktancja związana ze wstrzykiwaniem elektronów z Ag do $F_{16}ZnPc$ nie wywołuje żadnego efektu na charakterystyce $J-U$ przy oświetleniu w zakresie fotowoltaicznym. Tu odpowiedzią jest kierunek przepływu prądu przez układ, a mianowicie w zakresie fotowoltaicznym elektroda Ag zbiera elektrony, a nie je wstrzykuje.

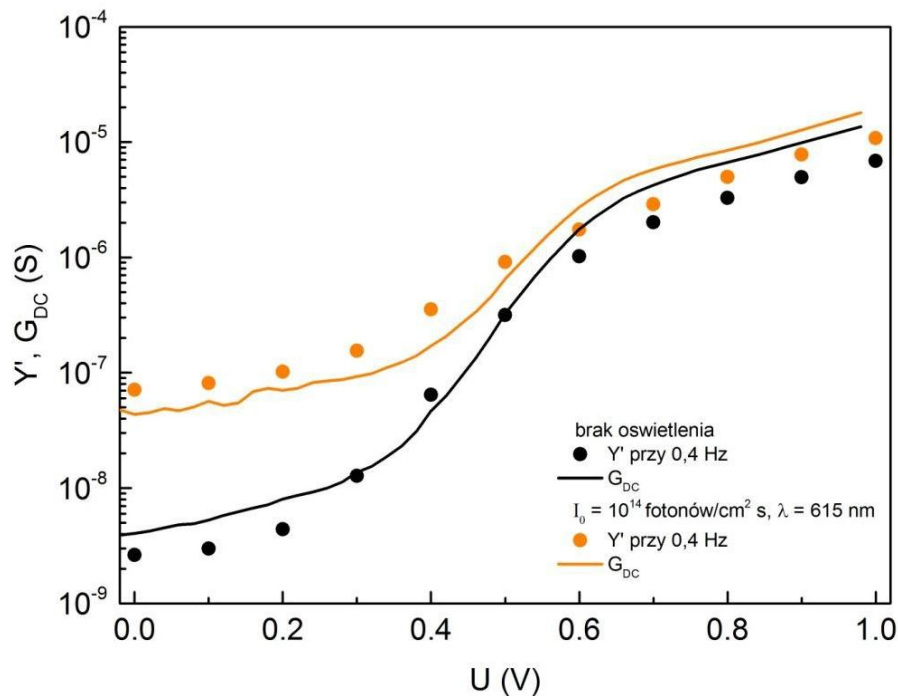
6.4.2. Analiza układu $MoO_x/DBP/PTCBI/BCP/Ag$

Rysunki 6.20 i 6.21 przedstawiają widma małosygnalowej konduktancji i pojemności w funkcji częstotliwości otrzymane na układzie $MoO_x/DBP/PTCBI/BCP/Ag$. Wyniki te w reprezentacji typu Cole-Cole przedstawione są na rysunkach 6.22 i 6.23. Wyniki uzyskane na tym układzie nie mogą być przypisane do układu zastępczego jak w przypadku układu $MoO_x/DBP/F_{16}ZnPc/BCP/Ag$. Tu można jedynie określić z wykresów Cole-Cole rezystancję

szeregową elektrod, a z zależności C' od częstotliwości oszacować pojemność geometryczną całego układu. Można również poddać analizie relację między Y'_{LF} a G_{dc} .

Na podstawie rysunków 6.22 i 6.23 można ekstrapolować przecięcie wykresów doświadczalnych z osią rezystancji na wartość w granicach 50-60 Ω . Stąd można wywnioskować, że taką rezystancję mają elektrody ITO i Ag. Podobna wartość, mianowicie 55 Ω , została wyznaczona dla rezystancji szeregowej elektrod układu $\text{MoO}_x/\text{DBP}/\text{F}_{16}\text{ZnPc}/\text{BCP}/\text{Ag}$.

Jeżeli chodzi o pojemność geometryczną układu, w szerokim zakresie częstotliwości, od ok. 1 kHz do 100 kHz, występuje stała wartość C' , która nie jest zależna ani od częstotliwości ani od napięcia stałego. Pojemność ta wynosi ok. 2 nF.



Rys. 6.37. Różniczkowa konduktancja stałoprądowa (G_{dc}) przy braku oświetlenia (linia czarna) i przy oświetleniu (linia pomarańczowa) oraz małosygnalowa konduktancja ($Y'_{0,4}$) przy braku oświetlenia (czarne kółka) i przy oświetleniu światłem monochromatycznym o $\lambda=615$ nm i $I_0=10^{14}$ fotonów/cm²s (pomarańczowe kółka) w funkcji napięcia stałego.

Rysunek 6.37 przedstawia różniczkową stałoprądową konduktancję (G_{dc} , linie) obliczoną na podstawie danych doświadczalnych przedstawionych na rysunku 6.15 oraz małosygnalową konduktancję ($Y'_{0,4}$, punkty) wziętą z widm doświadczalnych, których przykładowe wyniki są przedstawione na rysunkach 6.20 i 6.21, przy częstotliwości sygnału równej 0,4 Hz. Jak widać w całym zakresie napięcia stałego w obu przypadkach, tzn. przy braku oświetlenia i przy oświetleniu, spełniona jest relacja (6.19). W zakresie wyższych wartości napięcia, tj. dla $V>0,6$ V, widać zbieżność charakterystyk ciemnych i jasných. W zakresie

niższych wartości napięć, natomiast, niskoczęstotliwościowa konduktancja i różniczkowa stałoprądowa konduktancja stabilizują się na dwóch poziomach, przy braku oświetlenia na poziomie $4 \cdot 10^{-9}$ S i przy oświetleniu światłem monochromatycznym o $\lambda=615$ nm i $I_0=10^{14}$ fotonów/cm²s na poziomie $6 \cdot 10^{-8}$ S. Wartość $4 \cdot 10^{-9}$ S można powiązać z pasożytniczą konduktancją równoległą złącza. Jak widać w przypadku układu MoO_x/DBP/PTCBI/BCP/Ag pasożytnicza konduktancja równoległa jest prawie o dwa rzędy wielkości mniejsza niż dla układu MoO_x/DBP/F₁₆ZnPc/BCP/Ag.

6.4.3. Wnioski

Analiza małosygnałowych widm impedancji układów MoO_x/DBP/F₁₆ZnPc/BCP/Ag i MoO_x/DBP/PTCBI/BCP/Ag pozwoliła sformułować kilka interesujących wniosków. Przede wszystkim wykazała obecność pasożytniczych konduktancji równoległych złącz, których wartość wynosiła $4 \cdot 10^{-9}$ S dla układu MoO_x/DBP/PTCBI/BCP/Ag i 10^{-7} S dla układu MoO_x/DBP/F₁₆ZnPc/BCP/Ag. Ponadto, z pomiarów małosygnałowych wyznaczono szeregową rezystancję elektrod, która dla układu MoO_x/DBP/F₁₆ZnPc/BCP/Ag wynosiła 55 Ω, a dla układu MoO_x/DBP/PTCBI/BCP/Ag została oszacowana na poziomie 50-60 Ω. Dodatkowo zauważono, że prąd ciemny płynący przez układ MoO_x/DBP/F₁₆ZnPc/BCP/Ag w kierunku przewodzenia, tj. od ITO do Ag, jest uwarunkowany iniekcją elektronów z Ag do F₁₆ZnPc.

6.5. Charakteryzacja układu ze złączem DBP/PTCBI w świetle granicznej wydajności konwersji energii ogniwa ekscytonowego

Ogniwa półprzewodnikowe z pojedynczym złączem p-n są podstawową formą ogniw fotowoltaicznych. Wiadomo jest, że maksymalna wydajność konwersji energii takich ogniw jest ograniczona przez zasadę równowagi szczegółowej. Graniczna wydajność jednozłączowych ogniw półprzewodnikowych została wyprowadzona dla promieniowania ciała doskonale czarnego imitującego światło słoneczne w pracy [8] przez W. Shockleya i H. J. Queissera. W 1980 roku C. H. Henry zastosował ten model do wyznaczania granicznej wydajności jednozłączowych ogniw oświetlanych promieniowaniem odpowiadającym rzeczywistemu widmu promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi [93], a w roku 2020 to samo podejście zostało zastosowane do wyznaczania granicznej wydajności konwersji energii półprzewodnikowych ogniw fotowoltaicznych oświetlanych sztucznym światłem z białych lamp LEDowych z fosforem [94].

W roku 2011 N.C. Giebink i in. zaproponowali model wyznaczania granicznej wydajności konwersji energii organicznych ogniw fotowoltaicznych. Model ten opierał się na

modelu Shockleya-Queissera poszerzonym o dodatkową stratę energii związaną z koniecznością dysocjacji ekscytonów [3]. Stąd ogniwa organiczne nazywa się często ogniwami ekscytonowymi.

N.C. Giebink i in. zastosował ten model do wyznaczania granicznej wydajności konwersji energii ogniw ekscytonowych oświetlanych promieniowaniem ciała doskonale czarnego imitującego światło słoneczne [3], natomiast graniczna wydajność ogniw ekscytonowych przy sztucznym oświetleniu z białych lamp LEDowych z fosforem została wyznaczona w pracy [52]. Poniżej jest przedstawiona istota modelu wyznaczania granicznej wydajności ogniw ekscytonowych, a następnie model ten zostanie wykorzystany do analizy wyników uzyskanych na ogniwie ITO/MoO₃/DBP/PTCBI/DBP/Ag.

6.5.1. Granica wydajności ekscytonowych ogniw organicznych

Ekscytony generowane w materiałach organicznych zwykle nie dysocjują samoistnie na parę elektron-dziura, gdyż mają wysoką energię wiązania sięgającą nawet 1,0 eV. Dobierając odpowiednio materiały organiczne można wytworzyć na złączu ED/EA taką strukturę energetyczną, że oddziaływanie ekscytonów z międzypowierzchnią będzie skutkowało wydajną dysocjacją na parę CT z elektronem na cząsteczce EA i stanem nieobsadzonym na cząsteczce ED. Oczywiście proces ten jest związany z rozpraszaniem energii w sieci i jest to dodatkowa strata energii występująca przy konwersji energii promieniowania elektromagnetycznego na energię elektryczną w ekscytonowych ogniwach fotowoltaicznych.

Można przyjąć, że dodatkowa strata energii jest równa różnicy między przerwą optyczną materiału organicznego a różnicą energii pasma transportującego dziury w ED i energii pasma transportującego elektrony w EA. Przerwa optyczna materiału organicznego jest krawędzią pasma absorpcji ekscytonowej (E_x), a różnicę energii pasma transportującego dziury w ED i energii pasma transportującego elektrony w EA można powiązać z energią międzypowierzchniowego stanu CT, który Giebink nazywa a związaną parą polaronową (BP), a jego energię oznacza przez E_{BP} . Energia wiązania stanu BP jest znacząco mniejsza niż ekscytonu w materiale organicznym, stąd stratę energii związaną z dysocjacją stanu BP można zaniedbać [3]. Tak więc dodatkową stratę energii w ogniwie ekscytonowym ($-\Delta G_{CT}$) można wyrazić następująco: $-\Delta G_{CT}=E_x-E_{BP}$. Tu warto również dodać, że warunkiem koniecznym występowania wydajnej dysocjacji ekscytonów na międzypowierzchni ED/EA jest właściwy offset, przy którym przerwy energetyczne między LUMO i HOMO zarówno donora elektronów jak i akceptora elektronów są większe niż E_{BP} .

Podążając za propozycją Giebinka [3] można przyjąć, że idealne ogniwo organiczne ma absorpcyjność równą jeden dla energii fotonów przekraczającej optyczną przerwę

energetyczną (E_x) i znacząco niższą wartość absorpcyjności w zakresie od E_{BP} do E_x . Absorpcyjność równa 1 wynika z faktu, że proces generacji ekscytonów może zachodzić w objętości materiału organicznego. Dużo mniejsza absorpcyjność występuje dla stanów BP, które są stanami powierzchniowymi. W [3] Giebink proponuje przyjąć wartość 10^{-3} . Korzystając z tego podejścia absorpcyjność idealnego ogniwa ekscytonowego możemy przedstawić następująco:

$$\alpha(\hbar\omega) = \begin{cases} 0 & \text{for } \hbar\omega < E_{BP} \\ \alpha_o & \text{for } E_{BP} < \hbar\omega < E_x \\ 1 & \text{for } E_x < \hbar\omega \end{cases} , \quad (6.20)$$

gdzie $\hbar\omega$ jest energią fotonu, a za α_o Giebink przyjmuje wartość 10^{-3} .

Jeżeli ogniwo ekscytonowe jest idealne, to zakłada się za Shockleyem, że występuje w nim tylko rekombinacja promienista. Stąd charakterystykę prądowo-napięciową można przedstawić w postaci:

$$J = e I_{R0} \left[\exp\left(\frac{eV}{kT_c}\right) - 1 \right] - e I_G , \quad (6.21)$$

a prąd generowany oświetleniem próbki (eI_G) wynika z szybkości generacji ekscytonów związanej z absorpcyjnością próbki:

$$I_G = \int_0^{+\infty} \alpha(\hbar\omega) * J_{ph,\hbar\omega} d(\hbar\omega) . \quad (6.22)$$

Wartość prądu eI_{R0} jest wyznaczana na podstawie równowagi termicznej między ogniwem i otoczeniem. Zgodnie z zasadą równowagi szczegółowej i przy założeniu, że tylna powierzchnia ogniwa nie jest izolowana termicznie od otoczenia, szybkość rekombinacji promienistej przypadająca na jednostkę powierzchni ogniwa o temperaturze T_c wynosi:

$$I_{R0} = \frac{\pi}{2 \pi^3 \hbar^3 c^2} \int_0^{+\infty} \alpha(\hbar\omega) * \frac{(\hbar\omega)^2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT_c}\right) - 1} d(\hbar\omega) . \quad (6.23)$$

W przyjętej przez nas konwencji, prąd fotowoltaiczny przyjmuje wartości ujemne (patrz równanie (6.21)), stąd maksymalną wydajność konwersji energii wyznacza wzór:

$$\eta = \frac{MAX(-J \times V)}{P_{in}} \quad (6.24)$$

$$z \quad P_{in} = \int_0^{+\infty} \hbar\omega * J_{ph,\hbar\omega} d(\hbar\omega) , \quad (6.25)$$

gdzie funkcja $MAX(argument)$ zwraca wartość maksymalną argumentu, a P_{in} jest mocą promieniowania padającego na jednostkę powierzchni ogniwa.



6.5.2. Efekt fotowoltaiczny w $\text{MoO}_3/\text{DBP}/\text{PTCBI}/\text{BCP}/\text{Ag}$ przy oświetleniu monochromatycznym o długości fali 615 nm

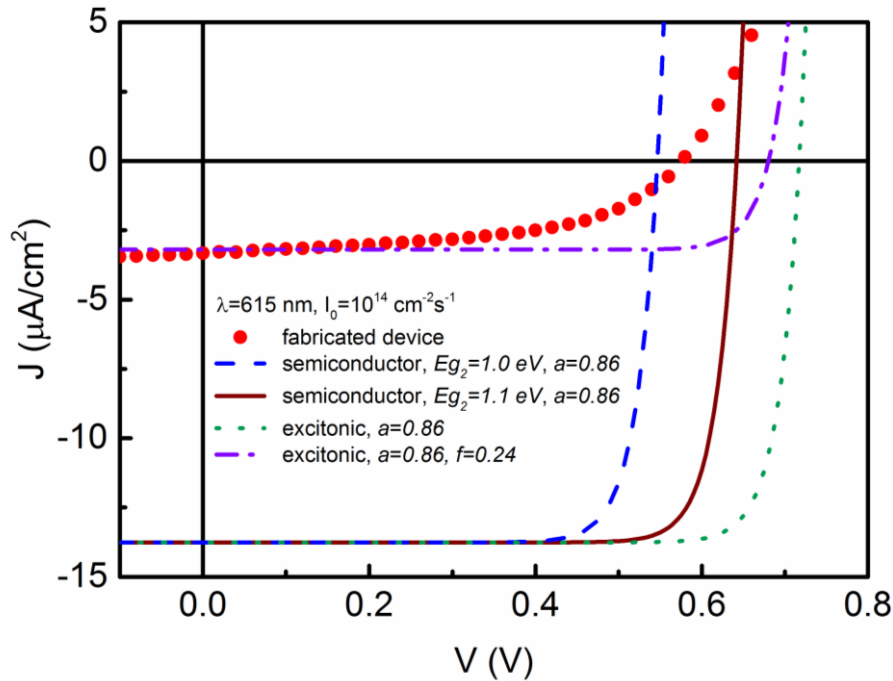
Na rys 6.15 widzimy efekt fotowoltaiczny będący skutkiem oświetlenia układu światłem monochromatycznym przy różnych długościach fal, które odpowiadają pikom widma J_{sc} . Najbardziej wydajny efekt uzyskujemy przy długości fali równej 615 nm. Podstawowe parametry tego efektu są następujące: napięcie obwodu otwartego $V_{oc}= 580$ mV, gęstość prądu zwarcia $J_{sc}=3,32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, współczynnik wypełnienia $FF=0,52$, wydajność konwersji energii $\eta=3$ %. Otrzymana wartość konwersji energii, jeżeli odniesiemy ją do rekordowych wartości η dla jednozłączowych organicznych ogniw słonecznych, które obecnie osiągają 15,2 % przy AM1.5G i temperaturze ogniwa 25°C [95], nie wydaje się być imponująca. Takie porównanie jednak nie jest odpowiednie, jeżeli mówimy o potencjalnym układzie fotowoltaicznym, który miałby przykładowo inne niż konwersja promieniowania słonecznego zastosowanie. Można tu rozważyć chociażby zastosowanie wewnątrz pomieszczeń, a więc często przy dość słabym natężeniu oświetlenia światłem i często dość wąskim zakresie widma.

Aby ocenić wydajność takiego układu warto sięgnąć po limit SQ wyznaczony w takich samych warunkach oświetlenia. Tu ważne jest przyjęcie odpowiednich parametrów idealnego układu jednozłączowego. W pierwszym przypadku można założyć, że przerwa energetyczna wyidealizowanego układu odpowiada różnicy energii między poziomem LUMO akceptora elektronów a poziomem HOMO donora elektronów ($\text{LUMO}_{EA}-\text{HOMO}_{ED}$) przedstawionej na rysunku 6.2, gdyż właśnie ta różnica poziomów jest uważana za tę, która determinuje napięcie układu rozwartego w ogniwach fotowoltaicznych z heterozłączem organicznym [12]. Stąd przyjmijmy szerokość przerwy energetycznej rozważanego idealnego złącza jako $E_g=1.0$ eV. Dodatkowo nasze wyniki porównamy z układem idealnym o $E_g=1.1$ eV, co odpowiada wartości przerwy energetycznej krystalicznego krzemu. Temperaturę ogniwa weźmiemy jako równą 293 K, a absorpcyjność idealnego układu przyjmijmy jako równą a dla energii fotonów większych od E_g i równą zero dla energii fotonów mniejszych od E_g . Założymy ponadto, że w idealnym układzie zachodzi tylko rekombinacja promienista. Charakterystyka prądowo-napięciowa idealnego złącza oświetlonego monochromatycznym światłem o długości fali λ_0 jest opisana przez równania [8, 96, 97]:

$$J_{SQ} = J_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT_C}\right) - 1 \right] - e a \left(\frac{hc}{\lambda_0}\right) I_0 \quad (6.26)$$

$$z \quad J_0/e = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3 c^2} \int_0^{+\infty} a(\hbar\omega) * \frac{(\hbar\omega)^2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT_C}\right)-1} d(\hbar\omega), \quad (6.27)$$

gdzie a jest absorpcyjnością ogniwa. Wyznaczone na podstawie równań (6.26)-(6.27) charakterystyki z uwzględnieniem parametrów ogniwa są przedstawione na rysunku 6.38.



Rys.6.38. Charakterystyka prądowo-napięciowa układu MoO_x/DBP/PTCBI/BCP/Ag przy monochromatycznym oświetleniu światłem o $\lambda=615$ nm i $I_0=10^{14}$ fotonów/cm²s (punkty) oraz teoretyczne charakterystyki prądowo-napięciowe obliczone: w/g modelu Shockleya-Queissera przy $E_g=1,0$ eV lub $E_g=1,1$ eV i $a=0,86$, w/g modelu Giebinka i in. na podstawie wzorów (6.26) - (6.30).

Ponadto na tym samym wykresie przedstawione są wyniki symulacji charakterystyk idealnego złącza ekscytonowego wyznaczonego zgodnie z modelem Giebinka. Tu przyjęto, że dla fotonów o energii większej niż LUMO_{EA}-HOMO_{ED} ale mniejszej niż mniejsza przerwa energetyczna materiałów aktywnych wynosi 10^{-3} . Ponadto przyjęto, że dla energii fotonów większej od mniejszej przerwy energetycznej warstw aktywnych absorpcyjność jest stała i jest równa wartości absorpcyjności warstw aktywnych analizowanego ogniwa przy $\lambda=615$ nm. Biorąc pod uwagę absorbancję DBP (ABS_{DBP}) i absorbancję PTCBI (ABS_{PTCBI}) dla długości fali 615 nm i wstawiając do relacji:

$$a = 1 - 10^{-(ABS_{DBP} + ABS_{PTCBI})} \quad (6.28)$$

możemy oszacować absorpcyjność układu przy $\lambda=615$ nm na 0,86. Przerwy energetycznych DBP i PTCBI wynoszą odpowiednio 2,0 eV i 1,7 eV, dlatego przerwę optyczną idealnego ogniwa ekscytonowego przyjęto jako 1,7 eV. Tak więc w symulacjach idealnego ogniwa ekscytonowego przyjęto następującą postać absorbancji:

$$a = \begin{cases} 0 & \text{dla } E_f < 1 \text{ eV} \\ 10^{-3} & \text{dla } 1 \text{ eV} < E_f < 1,7 \text{ eV} \\ 0,86 & \text{dla } E_f > 1,7 \text{ eV} \end{cases} \quad (6.29)$$

gdzie E_f jest energią fotonu.

W idealnym ogniwie ekscytonowym zakłada się, że wszystkie ekscytony generowane w warstwie organicznej mają szansę dotrzeć do międzypowierzchni ED/EA. W badanym układzie, który jest układem planarnym, taka sytuacja nie zachodzi, gdyż grubości warstw aktywnych są dużo większe niż długości drogi dyfuzji ekscytonów w tych warstwach. W takim przypadku można prąd fotogeneracyjny (eI_G), tzn. drugi składnik po prawej stronie równania (6.21), przedstawić w postaci:

$$eI_G = e f a \left(\frac{hc}{\lambda_o} \right) I_o, \quad (6.30)$$

gdzie f jest prawdopodobieństwem tego, że ekscyton generowany w układzie dotrze w ciągu swojego życia do międzypowierzchni ED/EA. Symulacja dla $f=0,24$ przy a przyjmującym wartości zgodne z (6.29) jest przedstawiona w postaci linii kropkowo-kreskowej.

Tabela 6.1. Fotowoltaiczne parametry rzeczywistego i symulowanych jednozłączowych ogniw fotowoltaicznych. W symulacjach uwzględniono parametry odpowiadające rzeczywistym warunkom pomiaru, tj $a=0,86$, $\lambda_o=615 \text{ nm}$ i $I_o=10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

| Rodzaj ogniwa | V_{oc} (mV) | I_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | FF | η (%) |
|--|------------------|---|------|---------------|
| Rzeczywiste ITO/MoO ₃ /DBP/PTCBI/BCP/Ag | 580 | 3,32 | 0,52 | 3 |
| Idealne półprzewodnikowe z $E_g=1.0 \text{ eV}$ | 545 | 13,8 | 0,85 | 19,1 |
| Idealne półprzewodnikowe z $E_g=1.1 \text{ eV}$ | 640 | 13,8 | 0,87 | 23 |
| Idealne ekscytonowe z $E_g=1.7 \text{ eV}$, LUMO _{acceptor} - HOMO _{donor} =1.0 eV i $f=1$ | 715 | 13,8 | 0,88 | 26 |
| Idealne półprzewodnikowe z $E_g=1.7 \text{ eV}$, LUMO _{acceptor} - HOMO _{donor} =1.0 eV i $f=0.24$ | 680 | 3,30 | 0,88 | 5,9 |

Rysunek 6.38 przedstawia wyniki doświadczenia uzyskane na układzie MoO₃/DBP/PTCBI/BCP/Ag oświetlonym monochromatycznym światłem o $\lambda=615 \text{ nm}$ i $I_o=10^{14}$ fotonów/cm²s (punkty). Linie na tym wykresie przedstawiają charakterystyki prądowo-napięciowe dla ogniwa idealnego półprzewodnikowego i idealnego ogniwa ekscytonowego. Podstawowe parametry fotowoltaiczne prezentowanych charakterystyk są przedstawione w tabeli 6.1.

Jak widać na rys. 6.38 charakterystyka ekscytonowa przy $f=0,24$ koreluje z charakterystyką doświadczalną. Jednak w pobliżu napięcia obwodu otwartego obie

charakterystyki wyraźnie odbiegają od siebie. Przyczyny tego zjawiska mogą być różne. Najbardziej prawdopodobną przyczyną wydaje się efekt ładunku przestrzennego w pobliżu międzypowierzchni ED/EA. Aby zinterpretować wartość $f=0,24$, to można korzystając z prawa Lamberta-Beera oszacować stosunek ilości ekscytonów generowanych w jednostce czasu w pobliżu międzypowierzchni ED/EA, w odległości mniejszej od długości drogi dyfuzji, do gęstości strumienia fotonów wnikających do warstwy aktywnej:

$$\frac{G_{ex}}{I_o} = \int_{d_1-L_{D1}}^{d_1+L_{D2}} \left(-\frac{dI}{dx}\right) dx = e^{-\kappa_1 d_1} (e^{\kappa_1 L_{D1}} - 1) + e^{-\kappa_1 d_1} (1 - e^{\kappa_2 L_{D2}}) \quad (6.31)$$

Przyjmując $L_{D1}=16$ nm oraz $L_{D2}=5$ nm, maksymalna wartość tego prawdopodobieństwa występuje przy $\kappa_1=3.1 \cdot 10^5$ cm⁻¹ i wynosi 21 %. Z drugiej strony wartość doświadczalna EQE dla naszego układu wynosi 20,75 %, co dobrze koreluje z wyznaczonym prawdopodobieństwem. Możemy więc wnioskować, że ekscytony docierające do międzypowierzchni donor elektronów-akceptor elektronów wydajnie dysocjują. Wynikiem tej dysocjacji jest stan nieobsadzony na molekułę donora elektronów i elektron na molekułę akceptora elektronów.

Z tabeli 6.1 zauważamy, że uzyskana doświadczalnie wartość napięcia układu rozwartego jest stosunkowo duża, jeżeli porównamy ją z idealnymi półprzewodnikowymi ogniwami z $E_g=1,0$ eV lub $E_g=1,1$ eV. Można więc powiedzieć, że ogniwo ze złączem DBP/PTCBI może po odpowiedniej optymalizacji stanowić alternatywę dla ogniwa krzemowego.

Wydajność konwersji energii badanego układu przy oświetleniu monochromatycznym o $\lambda=615$ nm i $I_o=10^{14}$ cm⁻²s⁻¹ wyniosła 3%. Prezentowany układ nie był optymalizowany. Można jednak przypuszczać, że taki układ po optymalizacji mógłby być konkurencyjny w stosunku do konwencjonalnych półprzewodnikowych ogniw fotowoltaicznych do zastosowań wewnątrz pomieszczeń. Mógłby to być układ półprzezroczysty, pracujący przy oświetleniu monochromatycznym lub w zakresie pasma od ok. 500 nm do ok. 620 nm i przy niewielkim natężeniu oświetlenia. Warto zwrócić uwagę, że charakterystyki U_{oc} i J_{sc} prezentowane na rys. 6.13 i 6.14 wykazują praktycznie słabo zmieniający się poziom w zakresie 520 nm-620 nm, gdzie przyjmują maksymalne wartości. Jednocześnie stosowany w badaniach poziom oświetlenia, tj. $\lambda=615$ nm i $I_o=10^{14}$ cm⁻²s⁻¹ odpowiada oświetleniu o wartości 97 lux, co jest typową wartością oświetlenia korytarzy. Stąd można założyć, że taki układ po optymalizacji mógłby być stosowany do fotowoltaiki wewnątrz pomieszczeń.

6.5.3. Wnioski

Układ MoO_x/DBP/PTCBI/BCP/Ag wykazuje całkiem dużą wartość napięcia obwodu otwartego, biorąc pod uwagę limit Shockleya-Queissera dla idealnego ogniwa półprzewodnikowego o przerwie energetycznej bliskiej różnicy poziomów LUMO w DBP

i HOMO w PTCBI lub monokrystalicznego ogniwa krzemowego o tej samej absorpcyjności. Mimo, że badany układ nie był optymalizowany, to przy niskim poziomie natężenia oświetlenia wykazywał wydajność konwersji energii równą 3% dla monochromatycznego światła o $\lambda=615$ nm. Przeprowadzona analiza potwierdza, że ekscytony docierające do międzypowierzchni DBP/PTCBI wydajnie na niej dysocjują, a układ MoO_x /DBP/PTCBI/BCP/Ag warto poddać optymalizacji pod kątem zastosowania wewnątrz pomieszczeń.

Rozdział 7

Podsumowanie

Praca przedstawia wyniki badań własności elektrycznych i fotowoltaicznych organicznych układów z dwoma rodzajami planarnych heterozłączy: DBP/F₁₆ZnPc i DBP/PTCBI. Badania doświadczalne obejmowały badania optyczne warstw aktywnych oraz badania fotoelektryczne i pomiary widm małosygnałowej admitancji wytworzonych ogniw fotowoltaicznych. Badania optyczne dotyczyły pomiaru widm absorpcji poszczególnych warstw i układów warstw. Na badania fotoelektryczne składały się pomiary charakterystyk spektralnych prądu zwarcia i napięcia obwodu otwartego, zależności prądu zwarcia i napięcia obwodu otwartego od natężenia oświetlenia oraz charakterystyki prądowo-napięciowe. Do badań procesów transportu ładunku w wytworzonych ogniwach wykorzystano również widma małosygnałowej admitancji przy różnych wartościach napięcia stałego.

Analiza przeprowadzonych badań doświadczalnych umożliwiła oszacowanie prawdopodobieństwa dysocjacji ekscytonów na międzypowierzchniach: DBP/F₁₆ZnPc i DBP/PTCBI. W pracy przedstawiono model, który umożliwia wyznaczenie tego prawdopodobieństwa. Zaproponowana procedura opiera się na dopasowaniu pewnej funkcji do widma zewnętrznej wydajności kwantowej otrzymanej w oparciu o widma prądu zwarcia zmierzonego przy stałej gęstości strumienia fotonów wnikającej do pierwszej warstwy organicznej. Funkcja dopasowywana została stworzona w postaci iloczynu prawdopodobieństw zajścia poszczególnych procesów prowadzących od absorpcji fotonów do generacji fotowoltaicznego prądu zwarcia. Była więc uwarunkowana absorpcją organicznych warstw aktywnych, grubościami warstw aktywnych oraz długościami drogi dyfuzji ekscytonów w warstwach aktywnych. Parametrami dopasowującymi w tej procedurze były prawdopodobieństwa rozszczepienia ekscytonów na międzypowierzchni ED/EA, a zakres spektralny dopasowania obejmował całe pasmo silnej absorpcji ekscytonowej warstw aktywnych.

Na podstawie zaproponowanego modelu przeprowadzono symulację widm zewnętrznej wydajności kwantowej dla układów ITO/MoO₃/DBP/PTCBI/DBP/Ag i ITO/MoO₃/DBP/F₁₆ZnPc/DBP/Ag, przy różnych wartościach prawdopodobieństwa rozszczepienia ekscytonów. Jeżeli przyjęlibyśmy, że nie jest znana droga dyfuzji ekscytonów w warstwie DBP, to z przeprowadzonej analizy możemy wnioskować, że długość drogi dyfuzji ekscytonów w DBP jest nie mniejsza niż 13,8 nm. Z drugiej strony, jeżeli weźmiemy tę wielkość z literatury, a więc 16 nm, to możemy stwierdzić, że prawdopodobieństwo rozszczepienia ekscytonów generowanych w DBP wynosi 0,8 dla złącza DBP/PTCBI i jedynie 0,11 dla złącza DBP/F₁₆ZnPc. Tak więc mimo podobieństwa struktury energetycznej obu złącz, wykazują się one wyraźnie różną zdolnością do rozszczepienia ekscytonów. Jedynie złącze DBP/PTCBI wykazuje na tyle dużą wydajność rozszczepienia ekscytonów, że można je uznać za atrakcyjne złącze do zastosowań w organicznej fotowoltaice.

Na badanych układach fotowoltaicznych przeprowadzono również pomiary widm małosygnałowej admitancji w zakresie 25 Hz – 1 MHz, przy różnych wartościach napięcia stałego. Przeanalizowanie małosygnałowych widm admitancji układów MoO_x/DBP/F₁₆ZnPc/BCP/Ag i MoO_x/DBP/PTCBI/BCP/Ag pozwoliło sformułować kilka interesujących wniosków. Przede wszystkim przeprowadzona analiza wykazała obecność pasożytniczych konduktancji równoległych złącz, których wartości wynosiły 4·10⁻⁹ S dla układu MoO_x/DBP/PTCBI/BCP/Ag i 10⁻⁷ S dla układu MoO_x/DBP/F₁₆ZnPc/BCP/Ag. Większa o dwa rzędy wielkości konduktancja równoległa złącza DBP/F₁₆ZnPc sugeruje dużo gorsze własności tego złącza do zastosowań fotowoltaicznych. Można to wiązać z dużo efektywniejszą rekombinacją elektron-dziura na złączu DBP/F₁₆ZnPc poprzez przykładowo dodatkowe stany zlokalizowane lub ładunek spułapkowany przy międzypowierzchni ED/EA. Względnie duża wartość konduktancji równoległej złącza DBP/F₁₆ZnPc może być bezpośrednią przyczyną niskiej wartości prawdopodobieństwa efektywnego rozszczepienia ekscytonów na międzypowierzchni DBP/F₁₆ZnPc.

Ponadto, z pomiarów małosygnałowych wyznaczono szeregową rezystancję elektrod, która dla układu MoO_x/DBP/F₁₆ZnPc/BCP/Ag wynosiła 55 Ω, a dla układu MoO_x/DBP/PTCBI/BCP/Ag została oszacowana na poziomie 50-60 Ω. Podobne wartości rezystancji elektrod są zgodne z oczekiwaniami, jeżeli zauważymy, że w obu układach zastosowaliśmy taki sam układ elektrod.

Biorąc pod uwagę zdecydowaną przewagę złącza DBP/PTCBI nad złączem DBP/F₁₆ZnPc, na układ MoO_x/DBP/PTCBI/BCP/Ag można spojrzeć poprzez limit Shockleya-Queissera. Przede wszystkim można zauważyć, że układ ten wykazuje dużą wartość napięcia obwodu otwartego, jeżeli odniesiemy otrzymany wynik do idealnego ogniwa

półprzewodnikowego o przerwie energetycznej bliskiej różnicy poziomów LUMO w DBP i HOMO w PTCBI lub monokrystalicznego ogniwa krzemowego o tej samej absorpcyjności. Mimo, że badany układ nie był optymalizowany, to przy niskim poziomie natężenia oświetlenia wykazywał wydajność konwersji energii równą 3% przy oświetleniu monochromatycznym o długości fali $\lambda=615$ nm. Przeprowadzona analiza potwierdza, że ekscytony docierające do międzypowierzchni DBP/PTCBI wydajnie na niej dysocjują, a układ $\text{MoO}_x/\text{DBP}/\text{PTCBI}/\text{BCP}/\text{Ag}$ warto poddać optymalizacji pod kątem zastosowania w fotowoltaice przeznaczonej do pracy przy sztucznym oświetleniu.

Bibliografia

- [1] A. Köhler, H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, WILEY-VCH, Weinheim, 2015.
- [2] S.F. Forrest, *Excitons and the lifetime of organic semiconductor devices*, Phil. Trans. R. Soc. A 272 (2015) 20140320.
- [3] N. C. Giebink, G. P. Wiederrecht, M. R. Wasilewski, S. R. Forrest, *Thermodynamic efficiency limit of excitonic solar cells*, Physical Review B, 83 (2011) 195326.
- [4] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, druga edycja, Chichester, 2011.
- [5] P. Würfel, U. Würfel, *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts*, Wiley-VCH, trzecia edycja, Weinheim, 2016.
- [6] M. S. Sze, *Semiconductor Devices. Physics and Technology*, John & Sons, INC, druga edycja, Chichester, 2002.
- [7] A. van der Ziel, *Podstawy fizyczne elektroniki ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 1980.
- [8] W. Shockley, H. Queisser, *Detailed balance limit of efficiency of p-n- junction solar cells*, Journal of Applied Physics 32 (1961) 510.
- [9] M. Freunek (Müller), M. Frunek, L. M. Reindl, *Maximum efficiencies of indoor photovoltaic devices*, IEEE Journal of Photovoltaics 2 (2013) 59.
- [10] G. Jarosz, R. Maczyński, R. Signerski, *Effect of band gap on power conversion efficiency of single-junction semiconductor photovoltaic cells under white light phosphor-based LED illumination*, Materials Science in semiconductors Processing 107 (2020) 104812.
- [11] W. Tress, *Organic Solar Cells. Theory, Experiment, and Device Simulation*, Springer Series in Materials Science, vol. 208 (2014).
- [12] R. Janssen, J. Nelson, *Factors Limiting Device Efficiency in Organic Photovoltaics*, Advanced Materials 25 (2013) 1847.
- [13] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN, Warszawa, 1992.
- [14] J. Godlewski, M. Obarowska, *Optical, photoluminescent and electroluminescent properties of organic materials*, Handbook of organic materials for optical and (opto)electronic devices, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2013.

- [15] J. W. Rich, *Vibrational Relaxation In gas-Dynamic Flows*, Annual Review of Fluid Mechanics, New York, 1970.
- [16] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, California, 2010.
- [17] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces*, Adv. Mater. 11 (1999) 605.
- [18] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, *Molecular Semiconductors in Organic Photovoltaic Cells*, Chemical Reviews 110 (2010) 6689.
- [19] E. A. Silinsh, *Organic molecular Crystals. Their electronic states*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1980.
- [20] G. Jarosz, R. Signerski, J. Godlewski, *Numerical analysis of photoenhanced electric currents in molecular materials*, Acta Physica Polonica A 87 (1995) 855.
- [21] G. Jarosz, R. Marczyński, R. Signerski, *Efficiency of exciton splitting in organic photovoltaic cells within EQE spectrum*, Applied surface Science 580 (2022) 152167.
- [22] S. Fukuzumi, T. Kojma, *Photofunctional nanomaterials composed of multiporphyrins and carbon-based p-electron acceptor*, sJ. Mater. Chem. 18 (2008) 1427.
- [23] T. Umeyama, T. Takamatsu, N. Tezk, Y. Mtano, Y. Araki, T. Wada, O. Yoshikawa, T. Sagawan, S. Yoshikawa, H. Imahori, *Synthesis and Photophysical and Photovoltaic Properties of Porphyrin-Furan and -Thiophene Alternating Copolymers*, J. Phys. Chem C 113 (2009) 10798.
- [24] Ch. G. Claessens, U. Hahn, T. Torres, *Phthalocyanines: From Outstanding Electronic Properties to Emerging Applications*, The Chemical Record, 8 (2008) 75.
- [25] U. Gomez, M. Leonhardt, H. Port, H. C. Wolf, *Optical properties of amorphous ultrathin films of perylene derivatives*, Chemical Physics Letters 268 (1997) 1.
- [26] J. N. Haddock, X. Zhang, B. Domercq, B. Kippelen, *Fullerene based n-type organic thin-film transistors*, Org. Electron. 6 (2005) 182.
- [27] B. A. Gregg, M. C. Hanna, *Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation*, J. Appl. Phys. 93 (2003) 3605.
- [28] J. A. Barker, C. M. Ramsdale, N. C. Greenham, *Modeling the current-voltage characteristics of bilayer polymer photovoltaic devices*, Phys. Rev. B 67 (2003) 3605.
- [29] P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using smallmolecular-weight organic thin films*, Nature 425 (2003) 158.
- [30] F. Yang, K. Sn, S. R. Forest, *Efficient Solar Cells Using All-Organic Nanocrystalline Networks*, Advancd Materials 19 (2007) 4166.
- [31] R. Signerski, G. Jarosz, B. Kościelska, *Photovoltaic effect in hybrid heterojunction formed from cadmium telluride and zinc perfluorophthalocyanine layers*, Non-Cryst. Solids 356 (2053) 2010.
- [32] J. Szostak, R. Signerski, J. Godlewski, *Photoelectric properties of a novel MEH-PPV/F16ZnPc heterojunction*, Physica Status Solidi (a) 210 (2013) 2353.

- [33] R. Signerski, G. Jarosz, *Effect of buffer layers on performance of organic photovoltaic devices based on copper phthalocyanine-perylene dye heterojunction*, *Opto-electronics Review* 19 (2013) 468.
- [34] E. L. Ratcliff, B. Zacher, N. R. Armstrong, *Selective Interlayers and Contacts in Organic Photovoltaic Cells*, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2 (2011) 1337.
- [35] J. C. Bernède, L. Cattin, M. Morsli, Y. Berrendjem, *Ultra-thin metal layer passivation of the transparent conductive anode in organic solar cells*, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 92 (2008) 1508.
- [36] L. Shi, Y. Cui, Y. Gao, W. Wang, Y. Zhang, F. Zhu, Y. Hao, *High Performance Ultrathin MoO₃/Ag Transparent Electrode and Its Application in Semitransparent Organic Solar Cells*, *Nanomaterials* 8 (2018) 473.
- [37] H. Gommans, B. P. Verreet, B. P. Rand, R. Muller, J. Poortmans, P. Heremans, J. Genoe, *On the Role of Bathocuproine in Organic Photovoltaic Cells*, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 3686.
- [38] S. W. Tsang, S. K. So, J. B. Xu, *Application of admittance spectroscopy to evaluate carrier mobility in organic charge transport materials*, *Journal of Applied Physics*, 99 (2006) 013706.
- [39] Y.-Q. Zheng, C. Wang, J. Le Yu, F. Yang, B. Wei, Y. Lin, F. Li, Xi F. Li, C. Adachi, *Diindenoperylene (DIP) concentration dependent photovoltaic performance and dielectric properties for mixed heterojunctions*, *Synthetic Metals* 233 (2017) 35.
- [40] M. R. Kiran, H. Ulla, M. N. Satyanarayan, G. Umesh, *Effect of deposition rate on the charge transport in Vanadyl-phthalocyanine thin films*, *Synthetic Metals*, 224 (2017) 63.
- [41] C.-H. Chen, A. Kine, R. D. Nelson, J. C. LaRue, *Impedance spectroscopy study of conducting polymer blends of PEDOT:PSS and PVA*, *Synthetic Metals*, 206 (2015) 106.
- [42] Y. Zheng, J. Chen, W. Li, J. Jie Tang, J. Peng, J. Zhang, X. Li, *Investigation of the Characteristics of Solution-Processed Tetraphenyldibenzoperiflanthene (DBP) Film and Its Application on Organic Photovoltaic Cells*, *Physica Status Solidi A* (2021) 2100232.
- [43] L. Chkoda, C. Heske, M. Sokolowski, E. Umbach, F. Steuber, J. Staudigel, N. Stoessel, J. Simmerer, *Work function of ITO substrates and band-offsets at the TPD/ITO interface determined by photoelectron spectroscopy*, *Synthetic Metals* 111-112 (2000) 315.
- [44] B. Rand, D. Burk, S. R. Forrest, *Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells*, *Physical Review B* 75 (2007) 115327.
- [45] S. Guenes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells*, *Chemical Reviews* 107 (2007) 1324.
- [46] X. Xiao, J. D. Zimmerman, B. D. Lassiter, K. J. Bergemann, S. R. Forrest, *A hybrid planar-mixed tetraphenyldibenzoperiflanthene/C₇₀ photovoltaic cell*. *Applied Physics Letters*, 102 (2013) 073302.
- [47] Y.-Q. Zheng, W. J. Jr. Potscavage, T. Komino, M. Hirade, J. Adachi, C. Adachi, *Thiophene dendrimer-based low donor content solar cells*, *Applied Physics Letters* 102 (2013) 143304.

- [48] A. N. Bartynski, S. Grob, T. Linderl, M. Gruber, W. Brütting, M. E. Thomson, *Organic Solar Cells with Open Circuit Voltage over 1.25 V Employing Tetraphenylidibenzoperiflanthene as the Acceptor*, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19027.
- [49] Y. Song, A. Schubert, X. Liu, S. Bhandari, S. R. Forrest, B. D. Dunietz, E. Geva, J. P. Ogilvie, *Efficient Charge Generation via Hole Transfer in Dilute Organic Donor-Fullerene Blends*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11 (2020) 2203.
- [50] R. Marczyński, J. Szostak, R. Signerski, G. Jarosz, *Photovoltaic effect in the single-junction DBP-PTCBI organic system under low intensity of monochromatic light*. *Current Applied Physics*, 19 (2019) 1271.
- [51] L. J. A. Koster, M. Kemerink, M. M. Wienk, K. Maturová, R. A. J. Janssen, *Quantifying Bimolecular Recombination Losses in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells*, *Advanced Materials* 23 (2011) 1670.
- [52] T. Hahn, S. Tscheuschner, F.J. Kahle, M. Reichenberger, S. Athanasopoulos, C. Saller, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, P. Strohrriegl, H. Bässler, A. Köhler, *Monomolecular and Bimolecular Recombination of Electron–Hole Pairs at the Interface of a Bilayer Organic Solar Cell*, *Advanced Functional Materials* 27 (2017) 1604906.
- [53] G. Jarosz, M. Franz, R. Marczyński, R. Signerski, *Efficiency limit of excitonic photovoltaic cells under phosphor-based white LED illumination*, *Organic Electronics*, 88 (2021) 105999.
- [54] M. Gruber, J. Wagner, K. Klein, U. Hörmann, A. Opitz, M. Stutzmann, W. Brütting, *Thermodynamic Efficiency Limit of Molecular Donor-acceptor Solar Cells and its Application to Diindenoperylene/C₆₀-Based Planar Heterojunction Devices*, *Advanced Energy Materials*, 2 (2012) 1100.
- [55] R. Marczyński, J. Szostak, R. Signerski, G. Jarosz, *Electric transport in organic systems with planar DBP/F₁₆ZnPc junction on the basis of direct current and small signal admittance spectra analysis*. *Synthetic Metals*, 245 (2018) 245.
- [56] A. Kahn, N. Koch, W. Gao, *Electronic Structure and Electrical properties of Interfaces between Metal and π -Conjugated Molecular Films*. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41 (2003) 2529.
- [57] C. Nielsen, S. Holliday, C. Hung-Yang, S. J. Cryer, I. McCulloch, *Non-Fullerene Electron Acceptors for Use in Organic Solar Cells*, *Accounts of chemical research*, 48 (2015) 2803.
- [58] L. Benatto, K. R. de Almeida Sousa, M. Koehler, *Driving Force for Exciton Dissociation in Organic Solar cells: The Influence of donor and Acceptor Relative Orientation*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124 (2020) 13580.
- [59] H. B. Naveed, K. Zhou, W. Ma, *Interfacial and Bulk Nanostructures Control Loss of Charges in Organic Solar Cells*, *Accounts of Chemical research*, 52 (2019) 2904.
- [60] H. Lee, S. W. Cho, Y. Yi, *Interfacial electronic structure for high performance organic devices*. *Current Applied Physics*, 16 (2016) 1533.
- [61] T. Kirchartz, K. Taretto, U. Rau, *Efficiency Limits of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells*, *Journal of Chemical Physics C*, 113 (2009) 17958.

- [62] K. Seki, A. Furube, Y. Yoshida, *Theoretical limit of power conversion efficiency for organic and hybrid halide perovskite photovoltaics*, Japanese Journal of Applied Physics, 54 (2015) 08KF04.
- [63] M. Riede, D. Spoltore, K. Leo, *Organic Solar Cells—The Path to Commercial Success*, Advanced Energy Materials 11 (2021) 2002653.
- [64] N. Wang, J. Yu, Y. Zang, J. Huang, Y. Jiang, *Effect of buffer layers on the performance of organic photovoltaic cells based on copper phthalocyanine and C₆₀*, Solar Energy Materials and Solar Cells 94 (2010) 263.
- [65] T. S. Sian, G. B. Reddy, *Stoichiometric amorphous MoO₃ films: A route to high performance electrochromic devices*, Solar Energy Materials and Solar Cells 82 (2004) 375.
- [66] Y. Kinoshita, R. Takenaka, H. Murata, *Independent control of open-circuit voltage of organic solar cells by changing film thickness of MoO₃ buffer layer*, Applied Physics Letters 92 (2008) 243309.
- [67] S. Sachdeva, J. Kaur, K. Sharma, S. K. Tripathi, *Performance improvements of organic solar cell using dual cathode buffer*. Current Applied Physics, 18 (2018) 1592.
- [68] M. Barr, C. Carbonera, R. Po, V. Bulović, K. Gleason, *Cathode buffer layers based on vacuum and solution deposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for efficient inverted organic solar cells*. Applied Physics Letters, 100 (2012) 183301.
- [69] P. Peumans and S. R. Forrest, *Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells*, Applied Physics Letters 79 (2001) 126.
- [70] L. Burtone, D. Ray, K. Leo, M. Riede, *Impedance model of trap states for characterization of organic semiconductor devices*, Journal of Applied Physics, 111 (2012) 064503.
- [71] C.-H. Lin, S.-C. Tseng, Y.-K. Liu, Y. Tai, S. Chattopadhyay, C.-F. Lin, J.-H. Lee, J.-S. Hwang, Y.-Y. Hsu, Li-C. Chen, W.-C. Chen, K.-H. Chen, *Suppressing series resistance in organic solar cells by oxygen plasma treatment*, Applied Physics Letters, 92 (2008) 233302.
- [72] T. M. Clarke, *How to split an excitons*, Nature Energy, 5 (2020) 644.
- [73] T. Fukuhara, Y. Tamai, H. Ohkita, *Nongeminate charge recombination in organic photovoltaics*. Sustainable Energy & Fuels, 4 (2020) 4321.
- [74] W.-C. Su, C.-C. Lee, Y.-Z. Li, S.-W. Liu, *Influence of Singlet and Charge-Transfer Exciton on the Open-Circuit Voltage of Rubrene/Fullerene Organic Photovoltaic Device*. ACS Applied Materials & Interfaces, 8 (2016) 28757.
- [75] T. Linderl, T. Zechel, M. Brendel, D. M. González, P. Müller-Buschbaum, J. Pflaum, W. Brütting, *Energy Losses in small-molecular Organic Photovoltaics*. Advanced Energy Materials, 7 (2017) 1700237.
- [76] D. Fujishima, H. Kanno, T. Kinoshita, E. Maruyama, M. Tanaka, M. Shirakawa, K. Shibata, *Organic thin-film solar cel employing a novel electron-donor material*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 93 (2009) 1029.

- [77] L. Benatto, C. A. M. Moraes, M. de Jesus Bassi, L. Wouk, L. S. Roman, M. Koehler, *Kinetic Modeling of the Electric Field Dependent Exciton Quenching at the Donor-Acceptor Interface*. The Journal of Physical Chemistry C, 125 (2021) 4436.
- [78] O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom, T.-Q. Nguyen, *Exciton diffusion in organic semiconductors*. Energy & Environmental Science, 8 (2015) 1867.
- [79] Y. Peng, L. Zhang, T. L. Andrew, *High open-voltage, high fill factor single-junction organic solar cells*. Applied Physics Letters, 105 (2014) 083304.
- [80] T. Zhuang, T. Sano, J. Kido, *Efficient small molecule-based bulk heterojunction photovoltaic cells with reduced exciton quenching in fullerene*. Organic Electronics, 26 (2015) 415.
- [81] M. Mainville, M. Leclerc, *Recent Progress on Indoor Organic Photovoltaics: From molecular Design to Production Scale*, ACS Energy Letters, 5 (2020) 1186.
- [82] Z. Zhang, Y. Lin, *Organic Semiconductors for Vacuum-Deposited Planar Heterojunction Solar Cells*. ACS Omega, 5 (2020) 24994.
- [83] M. Pfeiffer, K. Leo, N. Karl, *Fermi level determination in organic thin films by the Kelvin probe method*. Journal of Applied Physics, 80 (1996) 6880.
- [84] I. G. Hill, J. Schwartz, A. Kahn, *Metal-Dependent charge transfer and chemical interaction at interfaces between 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisimidazole and gold, silver and magnesium*. Organic Electronics, 1 (2000) 5.
- [85] P. Peumans, V. Bulović, S. R. Forrest, *Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes*. Journal of Applied Physics, 76 (2000) 2650.
- [86] D. Yokoyama, Z.-Q. Wang, J.-Y. Pu, K. Kobayashi, J. Kido, J. Hong, *High-efficiency simple planar heterojunction organic thin-film photovoltaics with horizontally oriented amorphous donors*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 98 (2012) 472.
- [87] T. Kirchartz, W. Gong, S. Hawks, T. Agostinelli, R. c. I. MacKenzie, Y. Yang Y, J. Nelson, *Sensitivity of the Mott–Schottky Analysis in Organic Solar Cells*, The Journal of Physical Chemistry C, 116 (2012) 7672.
- [88] G. Jarosz, *On doubts about Mott–Schottky plot of organic planar heterojunction in photovoltaic cel*, J. Non-Cryst. Solids, 354 (2008) 4338.
- [89] G. Jarosz, R. Signerski, *Small signal admittance spectroscopy applied for extraction of charge carrier mobility in thin organic layers*, Opto-Electron. Rev., 19 (2011) 474.
- [90] S. Nam, J. Seo, M. Song, H. Kim, M. Ree, Y.-S. Gal, D. D. C. Bradley, Y. Kim, *Interfacial effect of polyacetylene/based polyelectrolyte on the performance of inverted PTB7:PC71BM solar cells*, Electronics, 48 (2017) 61.
- [91] G. Jarosz, R. Signerski, L. Brehmer, *On dielectric spectra of thin copper phthalocyanine films*, Thin Solid Films, 514 (2006) 287.
- [92] X.W. Zhang, J.-W. Xu, H.-R. Xu, H. Wang, L. C. Xie, B. Wei, X.-Y. Jiang, Z.-L. Zhang, *Elucidation of carrier injection and recombination characteristics with impedance and*



- capacitance in organic light-emitting diodes and the frequency effects*, Journal of Physics D: Applied Physics, 46 (2013) 055102.
- [93] C. H. Henry, *Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells*, J. Appl. Phys., 51 (8) (1980) 4940.
- [94] G. Jarosz, R. Marczyński, R. Signerski, *Effect of band gap on power conversion efficiency of single-junction semiconductor photovoltaic cells under white light phosphor-based LED illumination*, Materials Science in Semiconductor Processing, 107 (2020) 104812.
- [95] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, *Solar cell efficiency tables (Version 58)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 29 (2021) 657.
- [96] Y. Cui, L. Hong, J. Hou, *Organic Photovoltaic Cells for Indoor Applications: Opportunities and Challenges*. ACS Applied Materials & Interfaces, 12 (2020) 38815.
- [97] P. Würfel, *Physics of Solar Cells*, WILEY-VCH, Weinheim, 2005