

***Procesy fizyczne warunkujące trwałość i
sprawność energetyczną polimerowych ogniw
słonecznych***

Wojciech Mech

Instytut Fizyki Doświadczalnej

Wydział Fizyki

Uniwersytet Warszawski

*Praca doktorska po kierunku
prof. dr hab. Krzysztofa P. Korony*

Warszawa 2024

Podziękowania

Niniejsza rozprawa doktorska powstała dzięki częściowemu wsparciu z grantu:

„Wydajne i lekkie układy zasilające złożone z ogniwa słonecznego i baterii litowo-jonowej oraz ogniwa słonecznego i superkondensatora przeznaczone do zastosowań specjalnych”
finansowanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

Numer: TECH-MATSTRATEG1/347431/14/NCBR/2018

*Rozprawę doktorską dedykuje moim rodzicom
Wojciechowi i Krystynie Mech*

Szczególne podziękowania dla:

prof. dr hab. Krzysztofa Korony
za wspaniałą opiekę naukową już od początku studiów licencjackich, wiele wspólnych
badań, ogrom wyrozumiałości oraz zawsze przyjazną atmosferę pracy

prof. dr hab. Marii Kamińskiej
za kierowanie grupą badawczą oraz wsparcie w każdej możliwej sytuacji

dr Adama Wincukiewicza i dr inż. Macieja Krajewskiego
przede wszystkim za przyjaźń i wspólne studiowanie, ale również za badania nad
polianiliną i pochodnymi fullerenowymi

prof. dr hab. inż. Andrzeja Kaima i dr. Piotra Piotrowskiego
za współpracę nad badaniami nowych akceptorów fullerenowych

prof. dr hab. Magdalenie Skompskiej, dr Agacie Fedorczyk i mgr. Ewelinie Wierzyńskiej
za współpracę nad badaniami polianiliny jako warstwy blokującej elektrony

Streszczenie

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono badania procesów fizycznych zachodzącym w polimerowych ogniwach słonecznych, mające na celu poprawę stabilności i wydajności ogniw fotowoltaicznych. Polimerowe ogniwa słoneczne należą do trzeciej generacji ogniw fotowoltaicznych. Mimo wielu ich zalet, jak łatwość wytwarzania i niskie koszty produkcji, ogniwa te nadal wymagają ważnych udoskonaleń. Przede wszystkim polimerowe ogniwa mają niższą sprawność niż ogniwa krzemowe. Dodatkowo, niektóre używane w nich materiały mają zbyt duże tempo degradacji. Te dwa problemy, ich przyczyny i sposoby przeciwdziałania są głównymi tematami poruszonymi w tej rozprawie doktorskiej.

Duży nacisk położono na absorpcję światła, która jest pierwszym etapem zamiany energii świetlnej na elektryczną. Stosowane materiały o różnych pasmach absorpcyjnych. Duża część pracy poświęcona została badaniom trójskładnikowej warstwy aktywnej PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12:PC₇₀BM zawierającej dwa rodzaje akceptorów (pochodną fullerenową oraz akceptor niefullerenowy), co znacząco zwiększa generowany fotoprąd. Materiały były dobierane tak, aby ich pasma absorpcji pokryły optymalnie zakres spektralny. Zoptymalizowano ogólną zawartość obu akceptorów w badanej trójskładnikowej warstwie aktywnej. W trakcie prac udało się uzyskać sprawności ogniw nawet 9,2%.

Sprawność ogniwa zależy od efektywności rozdzielania ładunków, a ta od wzajemnego ułożenia poziomów kwantowych materiałów tworzących złącze. Szukając optymalnych parametrów przebadano szereg nowych pochodnych fullerenów C₆₀ i C₇₀. Najlepsze rezultaty osiągnięto dla indenowych pochodnych fullerenowych, a najwyższą sprawność dla grupy heksylowej (C₇₀-IPH). Zaobserwowano, na przykład, wyższe napięcia będące wynikiem wyżej położonego poziomu LUMO w C₇₀-IPH. Stabilność próbek z indenowymi pochodnymi fullerenowymi były identyczne z uzyskiwanymi dla komercyjnie dostępnej pochodnej PCBM.

Większość badań prowadzonych było dla ogniw w konfiguracji prostej, jednak wykonano też ogniwa w konfiguracji odwróconej. Ogniwa takie mają teoretycznie wyższą stabilność oraz możliwość zastosowania w ogniwach tandemowych. Przebadano szereg warstw blokujących dziury ETL: ZnO w różnych odmianach oraz TiO_x.

Ponadto, dla warstw aktywnych PTB7-Th:PC₇₀BM i PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 dokonano optymalizacji temperatury wygrzewania, która ma ogromny wpływ zarówno na wydajność (porządkowanie separacji faz), jak i w stabilność ogniw. Dla próbek PTB7-Th:PC₇₀BM znacząco poprawiono stabilność zwiększając czas degradacji T50 z około jednego roku dla próbki niewygrzanej do 9 - 22 lat dla próbek wygrzanych.

Abstract

This PhD thesis presents research on the physical processes occurring in polymer solar cells, aimed at improving the stability and efficiency of photovoltaic cells. Polymer solar cells belong to the third generation of photovoltaic cells. Despite their advantages, such as ease of manufacturing and low production costs, polymer solar cells still require important improvements. First of all, polymer cells have lower efficiency than silicon cells. Additionally, some of the materials used in them have high degradation rate. These two problems, their causes and ways of counteracting them are the main topics discussed in this PhD thesis.

Great emphasis was placed on light absorption, which is the first stage of converting light energy into electricity. Materials with different absorption bands were used. A large part of the work was devoted to the study of ternary active layer PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12:PC₇₀BM containing two types of acceptors (a fullerene derivative and a non-fullerene acceptor), which significantly increases the generated photocurrent. The semiconductor materials were selected so that their absorption range optimally covered the solar spectral range. The total content of both acceptors in the tested ternary active layer was optimized. During the work, cell efficiency of up to 9.2% was achieved.

The efficiency of the cell depends on the charge separation yield, which is influenced by arrangement of quantum levels of the materials forming the junction. Searching for optimal parameters, a number of new C₆₀ and C₇₀ fullerene derivatives were tested. The best results were achieved for indene fullerene derivatives, and the highest efficiency for the hexyl group (C₇₀-IPH). Higher voltages were observed resulting from the higher LUMO level in C₇₀-IPH. The stability of samples with indene fullerene derivatives was identical to that obtained for the commercially available PCBM derivative.

Most of the research was conducted on cells in a standard configuration, but also cells in an inverted configuration were investigated. Such cells have theoretically higher stability and can be used in tandem cells. A number of ETL hole-blocking layers were tested: ZnO in various varieties and TiO_x.

Moreover, for the active layers PTB7-Th:PC₇₀BM and PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12, the annealing temperature was optimized, which has a huge impact on both the efficiency (order of phase separation) and the stability of the cells. For PTB7-Th:PC₇₀BM samples stability was significantly improved by increasing the T50 degradation time from approximately one year for the unheated sample to 9-22 years for the heated samples.

Spis treści:

1. Wstęp.....	6
2. Wprowadzenie teoretyczne.....	8
2.1 Promieniowanie słoneczne	8
2.2 Rodzaje ogniw słonecznych i postęp w fotowoltaice.....	10
2.3 Półprzewodnikowe związki organiczne	14
2.4 Opis działania ogniwa fotowoltaicznego.....	26
2.5 Ogniwa odwrócone.....	33
2.6 Czynniki fizyczne wpływające na napięcie i inne parametry ogniwa.....	35
2.7 Zjawiska fizyczne i chemiczne powodujące starzenie	42
2.8 Trójskładnikowa warstwa potrójna	46
2.9 Dodatki do rozpuszczalnika – separacja faz donor:akceptor.....	50
3. Techniki badawcze	57
3.1 Technika powlekania obrotowego (spincoating).....	57
3.2 Przygotowanie ogniw	62
3.3 Pomiary fotoelektryczne ogniw słonecznych.....	67
3.4 Pomiary widm absorpcji.....	69
3.5 Pomiary widm wydajności kwantowej.....	71
3.6 Mikroskopia optyczna z kontrastem interferencyjno-różniczkowym	72
3.7 Mikroskopia sił atomowych	73
3.8 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów	75
3.9 Transmisyjna mikroskopia elektronowa.....	81
4. Wyniki doświadczalne.....	84
4.1 Wpływ wygrzewania warstwy aktywnej.....	84
4.2 Indenowe pochodne fullerenowe.....	101
4.3 Trójskładnikowe warstwy aktywne z różnymi proporcjami akceptorów.....	118
4.4 Wpływ dodatków do rozpuszczalnika na separację faz donor-akceptor.....	138
4.5 Ogniwa odwrócone.....	178
5. Podsumowanie.....	193
6. Wykaz publikacji autora rozprawy.....	195
7. Literatura	197

1. Wstęp

Ogniwa fotowoltaiczne są to urządzenia półprzewodnikowe zamieniające energię słoneczną na energię elektryczną. Słońce jest ogromnym i praktycznie niewyczerpywalnym źródłem energii. Do atmosfery Ziemi dociera 1.36 kW energii na każdy metr kwadratowy, co odpowiada mocy 173 petawatów (peta - 10^{15}) na całą powierzchnię Ziemi (lub 5.47×10^{24} J energii w ciągu całego roku). Lepszym wyobrażeniem tak wielkiej ilości energii jest fakt, że pokrywając 1% całkowitej powierzchni lądu np. na Saharze panelami słonecznymi o dość niskiej wydajności około 10% możemy zaspokoić całkowite zapotrzebowania ludzkości na energię [1]. Oczywiście pojawiają się problemy nieregularności energii słonecznej i potrzeba jej magazynowaniem, natomiast dobrze pokazuje to wielkość docierającej energii słonecznej oraz jej zapas jaki pozostaje na dalszy rozwój ludzkości.

Energia słoneczna jest najważniejszym źródłem energii odnawialnej, który daje możliwość obniżenia emisji dwutlenku węgla do atmosfery związanej ze spalaniem paliw kopalnych. Obecnie obserwuje się odchodzenie z roku na rok od paliw kopalnych na rzecz energii odnawialnej. W roku 2000 w krajach Unii Europejskiej udział energii odnawialnych stanowił około 15%, w tym 0,7% dały elektrownie wiatrowe i słoneczne. W roku 2022 natomiast udział energii odnawialnych to już 40%, a sama energia słoneczna stanowiła 7,6%. Na szybki rozwój energii słonecznej wpływa wiele czynników: spadek cen paneli słonecznych i wzrost ich wydajności (rozdział 2.2), łatwość montażu na domach, zamiast tworzenia ogromnych elektrowni, wysoka bezawaryjność i wiele innych. Obecnie produkowane ogniwa oparte są o krystaliczny krzem i mają wydajność około 21%. Ogromny rozwój i zapotrzebowanie na ogniwa fotowoltaiczne wpływa na poszukiwanie nowych typów ogniw słonecznych, w tym organicznych ogniw polimerowych, którym poświęcono niniejszą rozprawę doktorską.

Motywacją tej pracy doktorskiej były dwa najważniejsze aspekty dowolnego typu ogniw słonecznych: zwiększanie wydajności i poprawa stabilności. Wysoka wydajność jest czynnikiem determinującym przydatność danej technologii. Dla nowych technologii wydajność powinna być równie wysoka, przy obniżeniu kosztów produkcji ogniw lub wyższa przy zachowaniu zbliżonej ceny. Polimerowe ogniwa słoneczne mają szanse przede wszystkim na znaczące obniżenie kosztów produkcji, przy wydajności zbliżonej do ogniw krzemowych (rozdział 2.2). Przewidywanie teoretyczne wskazują również, że z technologią organiczną można budować tandemowe ogniwa o wydajności przekraczającej 30% przy zachowaniu podobnych kosztów produkcji, co dla konwencjonalnych ogniw krzemowych. Dodatkowo ogniwa polimerowe mają szereg innych zalet jak: lekkość, elastyczność i półprzezroczystość.

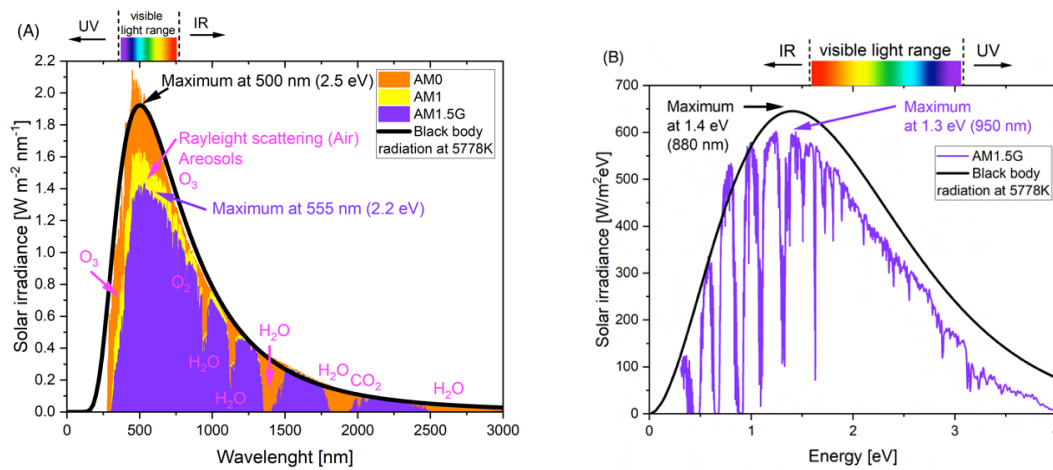
Mimo oczekiwań, ogniwa polimerowe cały czas charakteryzują się wydajnością niższą od krzemowych, co stanowi kluczowe wyzwanie. Drugim ważnym kryterium przydatności technologii jest stabilność ogniw i ich bezawaryjna praca. Krzemowe ogniwa fotowoltaiczne są bardzo bezawaryjnymi urządzeniami. Po części wynika to z faktu, że ogniwa fotowoltaiczne są urządzeniami nieposiadającymi żadnych ruchomych elementów. Komercyjne ogniwa krzemowe mają minimalny czas pracy na poziomie 20 - 25 lat, bez żadnych napraw lub wymian. Na zużywanie się ogniw słonecznych głównie wpływa degradacja materiałów półprzewodnikowych, wywołana przede wszystkim przez tlen i wodę z powietrza. Ogniwa polimerowe są w pewnej mierze podatne na degradację, co stanowi drugie najważniejsze wyzwanie niniejszych badań.

W opublikowanych artykułach związanych z niniejszą pracą [M1]-[M13] (lista w rozdziale 6) skupiono się na zjawiskach fizycznych wpływających właśnie na wydajność i degradację. Badano nowe materiały półprzewodnikowe: iminy i tiazole [M3], [M6] (rozdział 4.2), polianilinę jako warstwę blokującą elektrony [M7], nowe pochodne fullerenów jako materiały akceptorowe [M8], [M11]-[M13] oraz materiały donorowe - kopolimery [M9]. Sprawdzano też wpływ materiałów katodowych [M10], technik produkcyjnych [M2] oraz łączenia ogniw organicznych i krystalicznego GaN [M4], [M5]. W badaniach polianiliny, pochodnych fullerenowych i materiałów katodowych skupiono się również na analizie tempa degradacji ogniw, przy czym w niektórych przypadkach udało się zwiększyć stabilność ogniw. Poza omówionymi zagadnieniami dużą część rozprawy doktorskiej poświęcono badaniom trójskładnikowych warstw aktywnych (rozdz 4.3), szczególnej odmianie organicznych ogniw tandemowych, która ma szanse na jednoczesne zwiększenie wydajności przy zachowaniu niskiej ceny paneli. Poza doбором materiałów istotną rolę odrywa odpowiednia morfologia warstwy aktywnej omówiona w rozdziałach 2.9 i 4.4.

2. Wprowadzenie teoretyczne

2.1 Promieniowanie słoneczne

Rozkład widmowy światła słonecznego ma ogromne znaczenie podczas projektowania i badania ogniw fotowoltaicznych. Wiedza, przy jakich długościach fali Słońce emituje najwięcej energii, potrzebna jest do wyboru materiału absorbującego promieniowanie słoneczne. Absorbowanie światła z maksimum widma słonecznego zwiększa wydajność ogniw fotowoltaicznych. Analiza widma słonecznego ma też znaczenie podczas projektowania ogniw do specyficznych zastosowań.



Rys. 2.1.1 Widma promieniowania słonecznego (mocy nasłonecznienia) wraz z teoretycznym opisem prawem Plancka oraz zaznaczone zakresy pasm absorpcyjnych składników atmosfery:

A) oś x – nanometry, B) oś x – elektronowolty. Na podstawie [2]

Widma promieniowa słonecznego w funkcji długości fali zostały zaprezentowane na rys. 2.1.1A. Rodzaje widm słonecznych oznaczane są przez standard AM (ang. air mass – masa optyczna atmosfery), gdzie liczba określa efektywną długość atmosfery, przez którą przechodzi promieniowanie [2] – [8]. W przestrzeni kosmicznej, w okolicy orbity Ziemi promieniowanie słoneczne określone jest przez standard AM0 (0 oznacza brak atmosfery). Widmo słoneczne odpowiada widmu promieniowania ciała doskonale czarnego opisanego prawem Plancka dla natężenia promieniowania I w funkcji długości fali λ :

$$I(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (\exp(\frac{hc}{\lambda kT}) - 1)}, \quad (2.1.1)$$

gdzie: h to stała Plancka, c - prędkość światła w próżni, k - stała Boltzmanna, a T - temperatura ciała. W przypadku Słońca wzór opisuje świecenie powierzchni o temperaturze 5778 K (5005°C). Promieniowanie słoneczne AM0 osiąga maksimum w 500 nm, przy czym większość energii znajduje się w zakresie światła widzialnego. Widoczne jest, że Słońce emituje głównie światło widzialne oraz dużo podczerwieni o szerokim zakresie długości fali, natomiast stosunkowo mało promieniowania UV. Całkowita moc promieniowania AM0 to 1,362 kW/m². Widmo AM0 stosowane jest podczas projektowania ogniw fotowoltaicznych stosowanych na satelitach lub stacjach kosmicznych.

Promieniowanie słoneczne na powierzchni Ziemi musi przejść przez warstwę atmosfery, co obniża całkowitą moc. Widmo AM1 odpowiada promieniowaniu słonecznemu na powierzchni Ziemi przechodzącym przez najkrótszą drogę przez atmosferę, czyli promiennie padające prostopadle na równiku. Widoczny jest spadek mocy promieniowania względem promieniowania AM0 (moc nasłonecznienia AM1 wynosi 1,1 kW/m²). Największy spadek mocy obserwuje się w zakresie światła widzialnego (maksimum słonecznego) i jest wynikiem kilku procesów. Rozproszenie Rayleigh'a na cząstkach atmosfery dominuje dla małych długości fali. Światło słoneczne rozpraszane jest też na cząstkach aerozoli i kurzu. Dodatkowo dochodzi do absorpcji promieniowania słonecznego przez wzbudzenia elektronowe cząstek tlenu, ozonu i azotu. Dla promieniowania podczerwonego natomiast widoczne są serie pasm absorpcji molekularnej (rotacyjno-oscylacyjnej) na cząstkach wody i dwutlenku węgla. Część światła odbija się też od atmosfery i chmur.

Wraz oddalaniem się od równika wzrasta kąt padania promieni słonecznych, co jest jednoznaczne z przechodzeniem promieniowania słonecznego przez grubszą warstwę atmosfery. Jako standard do projektowania i pomiarów ogniw słonecznych przyjmuje się widmo słoneczne AM1.5G (G - ang. global) opisujący promienie słoneczne padające pod kątem 48.2°, czyli odpowiadające nasłonecznieniu w lecie, w zenicie dla obszarów w średnich szerokościach geograficznych. Promieniowanie słoneczne AM1.5G przechodzi przez grubą warstwę atmosfery i jego całkowita moc wynosi równo 1 kW/m². Widoczne jest (rys. 2.1.1A), że nasłonecznienie AM1.5G jest niższe i przesunięte w stosunku do widma AM1, na skutek większego rozpraszania i pochłaniania na grubszej warstwie atmosfery. Maksimum widma nasłonecznienia AM1.5G przypada na długość fali 555 nm, co odpowiada kolorowi zielonemu światła widzialnego. Światło widzialne i bliska podczerwień (do 800 nm) stanowi aż 49% mocy promieniowania AM1.5G, natomiast promieniowanie podczerwone powyżej 800 nm to 44%. Bliski ultrafiolet (100 – 300 nm) to 7% całego widma, a daleki ultrafiolet oraz promieniowanie rentgenowskie to tylko około 0,001%.

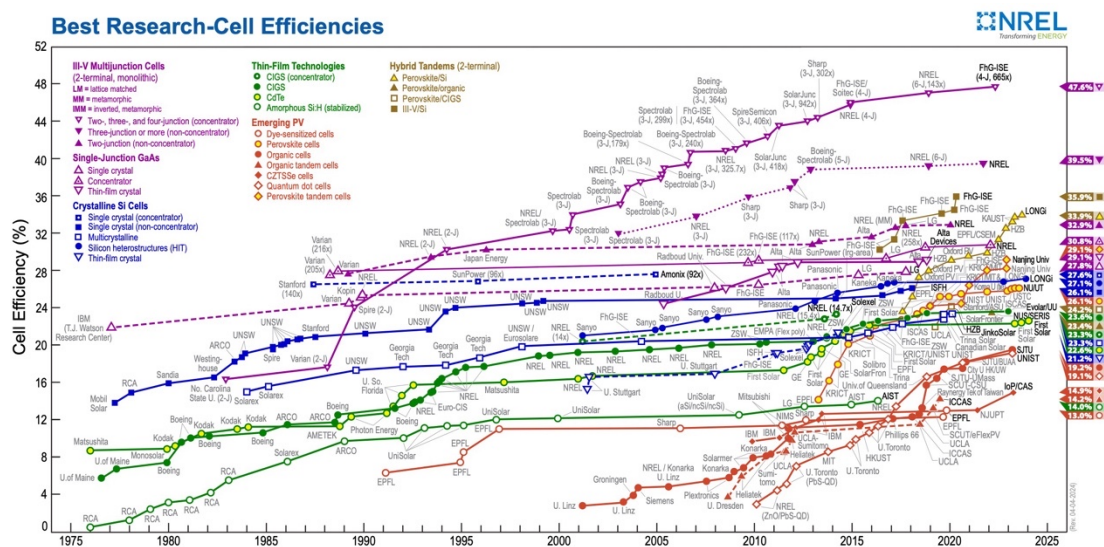
Analiza widma słonecznego w funkcji długości fali wydaje się bardziej intuicyjna, natomiast podczas projektowania ogniw fotowoltaicznych wygodniej myśleć jest o energii fotonów w elektronowoltach (eV) z racji mierzenia w tych samych jednostkach przerwy energetycznej półprzewodników, charakteryzującej ich spektralny zakres absorpcji. Na rys. 2.1.1B zamieszczono widmo AM1.5G wyrażone w elektronowoltach i w reszcie rozprawy doktorskiej wszystkie widma będą konsekwentnie prezentowane w funkcji eV. Z racji, że przeliczenie nie zmienia tylko osi x, ale również moc nasłonecznienia zostaje przeliczone na pojedynczy elektronowolt, maksimum przesuwa się do wartości około 1,3 eV (950 nm). Konwencjonalne krzemowe ogniwa fotowoltaiczne charakteryzują się przerwą energetyczną 1,1 eV, absorbują promienienie od tej energii w górę, co sumarycznie stanowi około 60% całego widma, jednak efektywnie, a skutek skośnej przerwy, ogniwa te absorbują około 45% mocy Słońca [9], [10]. Ogniwa polimerowe posiadają węższe zakresy absorpcji, natomiast charakteryzują się wyższymi współczynnikami absorpcji w tych zakresach [M2]. Zakresy absorpcji ogniw polimerowych najczęściej dopasowuje się do maksimum słonecznego (1,5 – 2,5 eV) [M2] oraz do bliskiej podczerwieni dla akceptorów niefullerenowych [11]. Duża część badań naukowych skupiona jest na poszukiwaniu nowych materiałów aktywnych lub projektowaniu ogniw wielozłączowych poszerzających zakres absorpcji.

Standard widma słonecznego AM1.5G stosuje się podczas projektowania ogniw słonecznych, ponieważ najlepiej odzwierciedla realne warunki nasłonecznienia dla różnych położen geograficznych. Widmo AM1.5G stosuje się również wedle procedury podczas oświetlania ogniw i pomiaru jego wydajności, aby można swobodnie porównywać wyniki próbek między różnymi ośrodkami naukowymi lub producentami komercyjnych paneli. Oświetlenia widmem AM1.5G stosuje się również podczas pomiarów starzenia ogniw i ich degradacji, wystawiając próbki na symulowane warunki pracy. Urządzenie emitujące promieniowanie zgodne z danym standardem widma słonecznego nazywa się symulatorami światła słonecznego lub sztucznym słońcem. Wcześniej stosowano lampy ksenonowe, które w miarę dobrze oddawały widmo promieniowania słonecznego. Dzisiaj w większości stosowane są lampy złożone z wielu diod LED, których sumaryczne widmo symuluje promienienie słoneczne np. AM1.5G.

2.2 Rodzaje ogniw słonecznych i postęp w fotowoltaice

Rozwój fotowoltaiki dąży do zwiększania wydajności istniejących ogniw oraz projektowania całkowicie nowych urządzeń. W związku z tym postęp w fotowoltaice

najwygodniej omówić na podstawie wzrostu wydajności ogniw w kolejnych latach. Na rys. 2.2.1 przedstawiono diagram udostępniany co roku przez NREL (ang. National Renewable Energy Laboratory, USA), ukazujący wzrost wydajności ogniw różnego typu w funkcji czasu.



Rys. 2.2.1 Diagram wydajności ogniw fotowoltaicznych różnego typu w funkcji czasu [12]

Rozwój ogniw słonecznych rozpoczął się w roku 1954, w chwili zbudowania pierwszego ogniwa krzemowego o wydajności około 6% przez firmę Bell Labs. W kolejnych latach, wydajność rosła dość szybko. W latach 1970, w których zaczyna się wykres 2.2.1 ogniwa krzemowe charakteryzowały się wydajnością na poziomie 12 - 13%. Następnie wydajność rosła do wartości 20 - 22% w latach 1990, Na rok 2024 rekord wydajność ogniw krzemowych wynosi 27,6%, przy czym komercyjnie dostępne ogniwa mają wydajności w okolicach 20 - 24%. Kolejne usprawnienia są już minimalne ze względu to, że teoretyczny limit dla ogniw krzemowych to 30 - 33% (rozdział 2.6). Drugim istotnym kryterium użyteczności danej technologii fotowoltaicznej jest koszt produkcji ogniw, wyrażany najczęściej w jednostkach \$/Wp (koszt za jeden watt energii, gdy ogniwo pracuje w pikie maksymalnej sprawności). Wraz z rozwojem ogniw krzemowych i ich komercjalizacji koszt produkcji silnie malał, przykładowo z 35 \$/Wp w 1980 roku, przez 6 \$/Wp w 2000 do 0,2 \$/Wp w 2023 roku. Dzięki popularności technologii krzemowej w elektronice oraz rosnącej ilości ogniw fotowoltaicznych ogniwa krzemowe osiągnęły już bardzo niskie ceny, natomiast problem wydajności, która nie może przekroczyć limitu teoretycznego sprawia, że poszukuje się innych materiałów i rozwiązań.

Do drugiej generacji ogniw zalicza się różne technologie cienkowarstwowe: CIGS, CdTe i z amorficznego krzemu (a-Si). W każdym przypadku ogniwa mają niższe sprawności od krystalicznego krzemu, natomiast obiecują niższe koszty produkcji, jednak po silnym spadku cen konwencjonalnych paneli, ogniwa te mogą nie mieć szans na komercjalizację. Każde z

ogniów drugiej generacji posiadają swoje wady: niska sprawność 6 - 10% dla a-Si, zawartość toksycznego kadmu dla CdTe oraz skomplikowany proces wytwarzania dla CIGS.

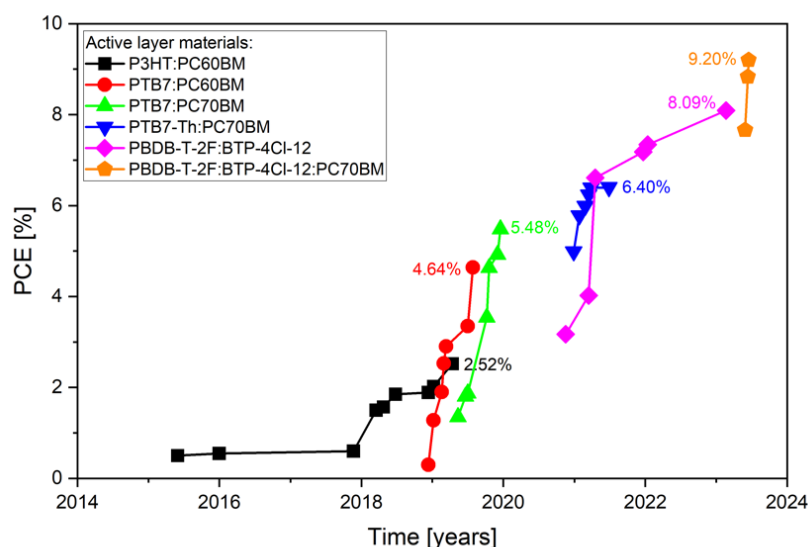
Najnowsza, trzecia generacja ogniów jest bardziej obiecująca. Głównym założeniem są tu albo ogromny wzrost wydajności albo znaczące obniżenie kosztów produkcji. Na największe wydajności mają szanse nieorganiczne ogniwa wielozłączowe oparte o półprzewodniki III-V (np. GaAs). Ich szerokie zakresy absorpcji sprawiają, że osiągnięta została wydajność 47,6%, przy czym całe panele charakteryzują się sprawnością około 40%, 2 razy większą niż dla ogniów krzemowych. Ich teoretyczny limit jest jeszcze wyższy, co daje szanse w przyszłości na lepsze parametry. Ogniwa wielozłączowe są natomiast skomplikowane w produkcji, co wpływa na ich ogromny koszt (dzisiaj około 100 - 400 \$/Wp). Z tego powodu ich użycie ogranicza się do zastosowań kosmicznych (np. stacji orbitalnych), gdzie koszty odgrywają mniejszą rolę.

Do trzeciej generacji ogniów należą też między innymi ogniwa organiczne. Ich główną zaletą jest bardzo niski koszt produkcji, ponieważ nie wymaga wysokotemperaturowego wytwarzania monokryształów. Zalicza się tutaj ogniwa perowskitowe mające wysokie wydajności, do 26%, czyli analogiczne do krzemowych. Niestety, perowskity silnie degradują się na powietrzu, co znacząco utrudnia aplikacje w realnych warunkach zewnętrznych.

Drugim rodzajem ogniów organicznych są ogniwa polimerowe, którym poświęcono niniejszą rozprawę doktorską. Ogniwa polimerowe osiągają obecnie wydajności około 19% [13], natomiast ich teoretyczny limit sięga 25 - 33% [14], [15], a więc mają duże szanse na zrównanie się wydajnością z ogniwami krzemowymi. Ich koszty produkcji mogą być bardzo niskie, obecnie przewiduje się je na około 0,5 \$/Wp [16], a po komercjalizacji mogą ulec większemu obniżeniu skrajnie poniżej ceny ogniów krzemowych. Jest to technologia analogiczna do diod świecących i wyświetlaczy OLED, które zostały skomercjalizowane w ostatnich 10 - 15 latach. Ogniwa polimerowe są tanie w produkcji z dwóch powodów. Pierwszy to niskie ceny półprzewodników organicznych, które syntezowałoby się na masową skalę [16], [17]. Dodatkowo, ilość zużywanych organicznych materiałów półprzewodnikowych jest bardzo mała, tylko 1 g/m² [17]–[19]. Proces produkcji na masową skalę może znacząco obliczyć koszty przez wielkoformatowe techniki nakładania warstw, np. roll-to-roll lub drukowanie (ink-printing) [17], [19], [20]. Ogniwa polimerowe są znacznie bardziej stabilne od ogniów perowskitowych i po enkapsulacji czas pracy może być zbliżony do ogniów krzemowych [15], [21]–[29]. Ogniwa polimerowe posiadają również szereg interesujących zalet: lekkość, elastyczność przez stosowanie podłoży z tworzyw sztucznych np. PET, możliwa przezroczystość, co umożliwia nakładanie na szyby w oknach.

Technologia ogniów polimerowych pozwala również na tworzenie ogniów tandemowych składających się z kilku organicznych warstw aktywnych poszerzających zakres absorpcji, a

tym samym wydajność. Obecny rekord wydajności to 20% [30], [31], natomiast teoretyczny limit może sięgać nawet 35% [32]. Główną zaletą tego rozwiązania jest niewielki wzrost kosztów produkcji spowodowany dodawaniem kolejnych warstw aktywnych w porównaniu do bardzo kosztowych tandemowych ogniw nieorganicznych. Drugą możliwością jest tworzenie ogniw hybrydowych organiczno-krzemowych dodając organiczną warstwę aktywną do już istniejących ogniw krzemowych. Na rys. 2.2.1 przedstawione są wydajności hybrydowych ogniw perowskit-krzem oraz perowskit-polimer, natomiast badane są również ogniwa polimerowo-krzemowe z obiecującymi wydajnościami aktualnie na poziomie 20% [33]. Idea rozwiązania polega na absorbowaniu przez ogniwa polimerowe światła widzialnego w węższym zakresie spektralnym, natomiast reszta promieniowania na docierać do ogniwa krzemowego.

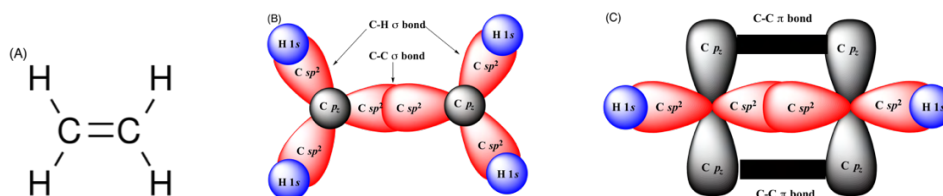


Rys. 2.2.2 Rekordowa wydajność (PCE) wytworzonych ogniw fotowoltaicznych dla różnych materiałów warstwy aktywnej na przestrzeni lat (początek studiów doktoranckich w końcu 2018 roku)

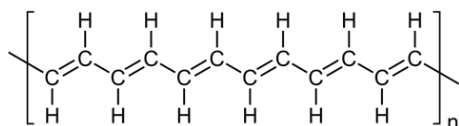
W przypadku niniejszych badań z rozprawy doktorskiej można sporządzić diagram podobny do wykresu NREL (rys. 2.2.1). Diagram wzrostu wydajności badanych ogniw polimerowych opartych o różne warstwy aktywne przedstawiony jest na rys. 2.2.2. Kolejne udoskonalenia struktury i dobór materiałów o szerszych zakresach absorpcji promieniowania słonecznego, zwiększały wydajność ogniw. Najwyższą sprawność, 9,2%, uzyskano dla ogniw trójskładnikowych PBDB-T-2F:BTP-4CI-12:PC₇₀BM, badania których przedstawiono w rozdziale 4.3.

2.3 Półprzewodnikowe związki organiczne

Metale i półprzewodniki przewodzą prąd elektryczny dzięki swobodnym nośnikom w materiale. Metale dzięki swobodnym elektronom w paśmie przewodnictwa, natomiast półprzewodniki przez elektrony i dziury pochodzące zarówno ze wzbudzeń elektronów materiału jak i z zawartych w nich domieszek. Związki organiczne z reguły kojarzone są jako izolatory. Bogactwo chemii organicznej jest tak ogromne, że pozwala ona również na tworzenie zarówno przewodników prądu elektrycznego, jak i półprzewodników do różnych zastosowań optoelektronicznych. Istnieje kilka typów przewodzących związków organicznych. Jednym z nich są molekuly zawierające w swojej strukturze sprzężony układ podwójnych i pojedynczych wiązań atomowych (polimery przewodzące) lub pierścienie aromatyczne (mało-cząsteczkowe związki lub fullereny).



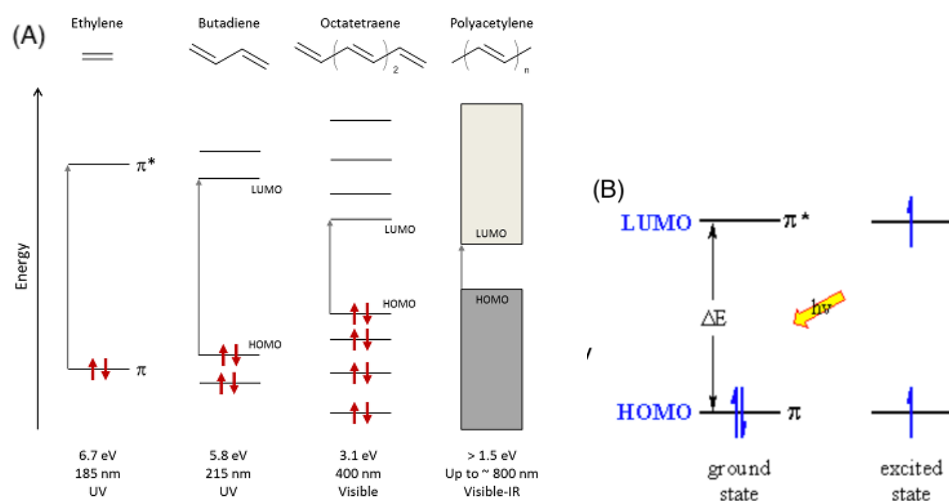
Rys. 2.3.1 A) Wzór strukturalny etylenu B) widok od góry, C) widok od boku na schemat tworzenia wiązania podwójnego sigma i pi w atomach węgla hybrydyzacji sp^2 w etylenie [34]



Rys. 2.3.2 Wzór strukturalny polimeru trans-poliacetyleny zawierającego układ sprzężonych wiązań pojedynczych i podwójnych

Pojedyncze wiązania atomowe tworzone są przez uwspólnianie przez oba atomy dwóch swoich elektronów walencyjnych o przeciwnych spinach. W molekułach organicznych pomiędzy atomami dominując pojedyncze wiązania kowalencyjne, na przykład: wiązania sigma (σ) węgiel-węgiel lub węgiel-wodór, gdzie atom węgla znajduje się w hybrydyzacji sp^3 i tworzy wiązanie przy użyciu jednego orbitala elektronowego typu p. Oba elektrony tworzące wiązania są uwięzione i aby je uwolnić trzeba dostarczyć dużo energii. Oznacza to, że elektrony tworzące pojedyncze wiązania sigma nie mogą przewodzić prądu elektrycznego (nie są swobodnymi nośnikami). Dlatego zdecydowana większość związków organicznych jest izolatorami. Aby otrzymać molekuly organiczne przewodzące prąd, trzeba zacząć od wytworzenia swobodnych nośników. Pierwszym krokiem jest obecność podwójnych wiązań pi

(π) pomiędzy atomami węgla. Wiązania π tworzenia są przez atomy węgla o hybrydyzacji sp^2 (rys. 2.3.1) w najprostszej formie w cząsteczce etylenu. Kształt orbitali p dla atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 sprawia, że orbitale p w płaszczyźnie molekuly (p_x lub p_y) tworzy pojedyncze wiązanie σ pomiędzy atomami węgla, natomiast orbitale p_z prostopadłe do płaszczyzny molekuly również się na siebie nakładają i tworzą dodatkowe wiązanie π . Ostatecznie wiązaniu podwójnym węgiel-węgiel znajdują się 4 uwspólniane elektrony: 2 w wiązaniu σ silnie związana tworzące wiązanie oraz 2 w wiązaniu π słabo związane i zdelokalizowane w obrębie chmury orbitalu π . Właśnie te elektrony w wiązaniu π mogą odpowiadać za przewodzenie prądu elektrycznego. Podwójne wiązanie w jednym miejscu molekuly pozwalałoby tylko na przeskok tych elektronów pomiędzy molekułami, jednak niemożliwe byłoby przewodzenie prądu wzdłuż całej molekuly. Kolejnym krokiem jest uwspólnianie elektronów z wiązań π dla całej molekuly, co możliwe jest na dwa sposoby. Pierwszy sposób to w liniowej molekułe stworzyć układ naprzemiennych wiązań pojedynczych σ i podwójnych π wzdłuż całej molekuly. Przykładem takiej molekuly jest poliacetylen (rys. 2.3.2) tworzący najprostszы przewodzący polimer sprzężony/. W takim wypadku dochodzi do sprzężenia układ podwójnych i pojedynczych, gdzie wszystkie elektrony z wiązań π zostają zdelokalizowane na całej długości łańcucha węglowego, dzięki czemu stają się swobodnymi nośnikami prądu elektrycznego.



Rys. 2.3.3 A) Schemat powstawania przerwy energetycznej i poziomów HOMO/LUMO dla przykładowego poliacetylen [38], B) Ilustracja modelu wzbudzenia ekscytynu w półprzewodnikach organicznych [39]

Drugą możliwością tworzenia przewodzących molekuł są aromatyczne pierścienie, gdzie elektrony z wiązań π są zdelokalizowane wokół pierścienia z racji podobnego układu sprzężonych wiązań pojedynczych i podwójnych. Same pierścienie aromatyczne mogą tworzyć przewodzące molekuly np. fullereny lub przewodzące polimery P3HT i PTB7-Th, ale również

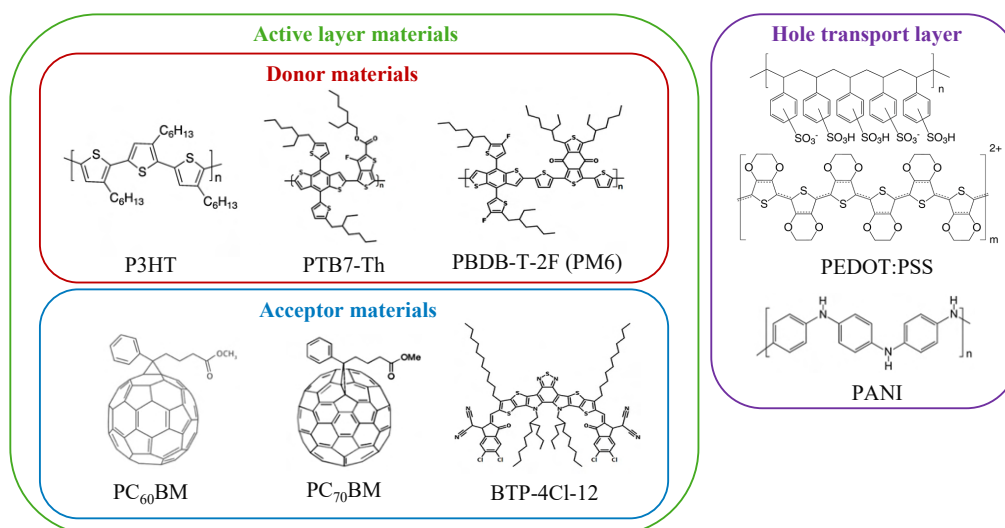
można łączyć oba podejścia sprzężnych łańcuchów i pierścienie aromatycznych (np. akceptor BTP-4Cl-12). Oba mechanizmy pozwalają na przewodzenie prądu wzdłuż pojedyncze molekuly. Natomiast pomiędzy molekułami w materiale elektrony przewodzone są przez mechanizm hoppingu [35]–[37]. Kolejnym kwantowo-mechanicznym zjawiskiem jest budowa i działanie półprzewodników organicznych. Aby molekula mogła absorbować fotony przez wzbudzenia elektronowe (wzbudzone elektrony są nośnikami energii zamienianej przez ogniwa fotowoltaiczne) musi mieć poziomy energetyczne mające różnice energii z zakresu światła widzialnego. Takie związki nazywa się chromoforami. Elektrony ze zdelokalizowanych elektronów π tworzą dwa orbitale. Niższy orbital wiążący π związany z tworzonym wiązaniem oraz kolejny orbital antywiązący π^* o wyższej energii (rys. 2.3.3A). Elektrony w stanie podstawowym znajdują się na wiążącym orbitalu π , który określa się poziomem energetycznym HOMO (najwyższy zajęty orbital molekularny), natomiast orbital antywiązący π^* pozostaje pusty i określa się go poziomem LUMO (najniższy pusty orbital molekularny). Oba orbitale odległe są o energie rzędu wielkości elektronowoltów, a więc wzbudzenia termiczne nie pozwalają na przeniesienie elektronów. Natomiast odległość poziomów odpowiada wzbudzeniu przez promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu światła IR-VIS-UV, więc możliwa jest absorpcja światła. Odległość między poziomami HOMO i LUMO nazywa się przerwą energetyczną, w analogii do dobrze poznanych półprzewodników nieorganicznych. Na rys. 2.3.3A pokazany jest schemat, jak wraz ze wzrostem liczby wiązań podwójnych w molekule dyskretne poziomy energetyczne π i π^* przechodzą w pasma HOMO i LUMO. Poziomy HOMO i LUMO są natomiast organicznymi analogami pasma walencyjnego i przewodnictwa w półprzewodnikach nieorganicznych. Podobnie jak w półprzewodnikach nieorganicznych, w organicznych związkach po absorpcji fotonu elektron przechodzi na poziom LUMO, a po elektronie pozostaje na poziomie HOMO dziura elektronowa, która również odpowiada za przewodzenie prądu (rys. 2.3.3B). Wzbudzone elektrony i dziury są związane oddziaływaniami kulombowskim tworząc ekscyton (związaną parę elektron-dziura). W tym miejscu warto zwrócić uwagę na ważną różnicę. W większości półprzewodnikach nieorganicznych energia wiązania ekscytonu jest mała mała rzędu kilku- kilkadziesiąt meV [40], przez co elektron i dziura są ze sobą słabo związane: mogą znajdować się daleko od siebie i nie potrzeba dużej energii [41], aby je rozdzielić, co jest podstawą działania ogniw fotowoltaicznych. Dla półprzewodników organicznych energia wiązania jest wysoka (setki meV), a więc elektron i dziura są ze sobą związane na małej odległości, około 1 - 2 długości molekuł [42]–[46]. Ekscytony w półprzewodnikach organicznych zbliżone są do ekscytonów Frenkela i określane są jako „charge-transfer excitons”. Różnica ta wpływa też na krótki czas

życia ekscytynu, a więc też jego długość drogi swobodnej, co wymusza tworzenie warstwy aktywnej w formie objętościowego heterozłącza (rozdział 2.4).

Wysokie energie wiązania ekscytonów są ważną zaletą półprzewodników organicznych, dzięki ich wysokim współczynnikom absorpcji (zwykle $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$) [M2], [47]. Jest to o około 1 - 2 rzędy wielkości więcej niż dla krzemu w zakresie spektralnym maksimum słonecznego, a dla niższych energii różnica jest jeszcze większa [48], [49]. Wysokie energie wiązania ekscytonów odpowiadają niskim wartością stałej dielektrycznej (2 - 4) dla półprzewodników organicznych (dla krzemu 11) [50]. Różnica sprawia, że krzemowe ogniwa słoneczne potrzebują grubości min. 100 μm na zaabsorbowanie większości promieniowania słonecznego w optymalnym zakresie spektralnym. Ogniwa zbudowane z półprzewodników organicznych potrzebują typowo zaledwie 100 nm grubości warstwy aktywnej, co znacząco zmniejsza ilość zużywanego materiału na każde ogniwo fotowoltaiczne. Cały mechanizm fotowoltaiczny zachodzi również w mniejszej grubości, co ma swoje wady i zalety. Kolejną różnicą półprzewodników organicznych jest ich znacząco węższy zakres spektralny absorpcji. Przejścia elektronowe w omawianych związkach zachodzą między poziomem HOMO a dyskretnymi stanami wzbudzonymi w zakresie pasma LUMO. Oznacza to, że półprzewodniki organiczne mają wąskie pasma absorpcji, po których występują zwykle mniejsze piki odpowiadają przejściom do wyższych stanów wzbudzonych. Dodatkowo, niektóre przejścia mogą mieć niską intensywność z racji bycia wzbudzeniami wzbronionymi [51]. Dlatego zakres absorpcji półprzewodników organicznych do zastosowania w fotowoltaice dobiera się tak, aby absorbowwały część widma słonecznego o najwyższej intensywności. Typowe przerwy energetyczne materiałów donorowych wynoszą 1,6 - 2,0 eV. Jest to odmienne od półprzewodników nieorganicznych, które absorbują praktyczne całe światło, którego energia jest większa od przerwy energetycznej materiału. Sam materiał i jego przerwę energetyczną dopiera się tak, aby absorbował jak największą część promieniowania słonecznego. Oznacza to mniejszą optymalną przerwę energetyczną np. dla krzemu 1,1 eV. Rozważania dotyczą tylko ogniw jedno-złączowych (jeden materiał aktywny lub jedna warstwa aktywna). Wyższe przerwy energetyczne dla półprzewodników organicznych oznaczają wyższe napięcia, ponieważ mniej energii jest tracone podczas termalizacji elektronów do dna pasma LUMO, podobnie jak podczas termalizacji do dna pasma przewodnictwa w półprzewodnikach nieorganicznych [18]. Jednak wyższa przerwa energetyczna oznacza też mniej zaabsorbowanych fotonów z racji pominięcia wszystkich fotonów o energii poniżej przerwy energetycznych, co natomiast skutkuje niższym generowanym fotoprądem.

Poza omówionymi powyżej zaletami związanymi ze specyfiką absorpcji fotonów i wzbudzania ekscytonów przez związki organiczne, półprzewodniki organiczne mają szereg

innych zalet, dzięki czemu znajdują zastosowanie w budowanie urządzeń elektronicznych. Przede wszystkim są tanie oraz potrzeba ich niewiele z racji wysokiego współczynnika absorpcji (tylko około 1 g materiału aktywny na 1 m² powierzchni ogniwa [18]). Wytwarzanie związków organicznych nie wiąże się z dużym zapotrzebowaniem na energię, jak podczas wytwarzania monokryształów półprzewodników nieorganicznych metodą Czochralskiego. Dodatkowo łatwo tworzą roztwory w wielu popularnych rozpuszczalnikach, dzięki temu można nakładać je takimi metodami jak spincoating, dip-coating czy blade-coating w skali laboratoryjnej lub drukować w skali przemysłowej. Samo wytwarzanie warstw też nie wymaga wysokich temperatur (maksymalnie 150 - 250°C). Wszystkie te cechy składają się na niskie koszty masowej produkcji [52]–[54]. Półprzewodniki organiczne są też stabilne w temperaturach pracy ogniw słonecznych (maksymalnie 70°C). Inne zalety półprzewodnikowych ogniw słonecznych, to możliwa elastyczność dzięki stosowaniu donorów polimerowych. Zwiększa to też ich wytrzymałość na uderzenia i upadki. Ogniwa te mogą być też czysto przezroczyste, co umożliwia stosowanie ich jako szyby w oknach budynków. Ogniwa polimerowe są również niezwykle lekkie, gdyż większość ich masy stanowi podłoże i enkapsulacja. Największą wadą półprzewodników organicznych jest ich przyspieszona degradacja przy kontakcie z powietrzem, czemu poświęcony jest rozdział 2.7.



Rys. 2.3.4 Wzory strukturalne półprzewodników organicznych (donorów i akceptorów) oraz polimery przewodzącego PEDOT:PSS

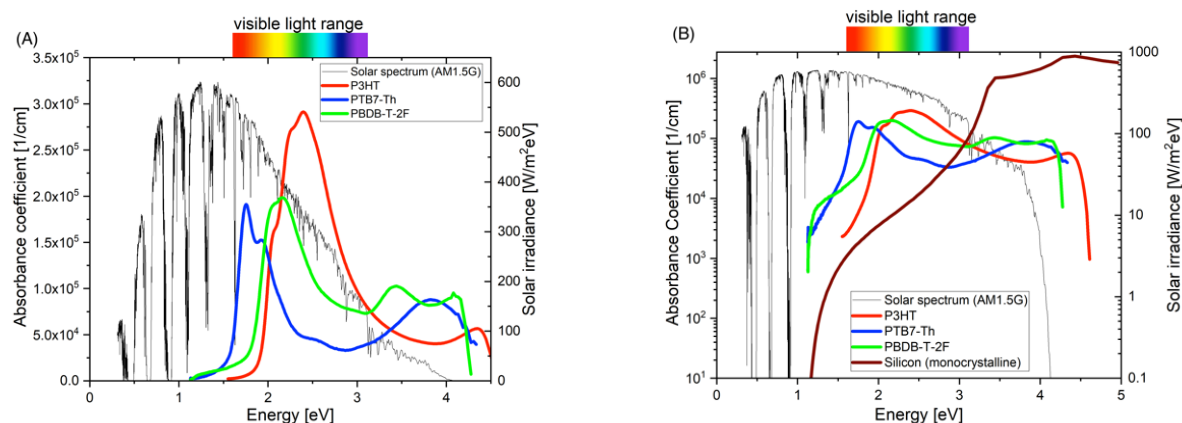
Związki organiczne stosowane w fotowoltaice można podzielić na kilka kategorii, a ich ilość jest ogromna [55]–[58], dlatego poniższy opis poświęcony zostanie wyłącznie związkom organicznym, badanych w rozprawie doktorskiej i przedstawiono je na rys. 2.3.4. Większość

opublikowanych badań poświęconych jest poprawie wydajności i skupiona się przede wszystkim na poszukiwaniu nowych półprzewodników do budowy warstwy aktywnej oraz optymalnej kombinacji donora i akceptora. Badania można podzielić na trzy główne nurty. Pierwszy to badania ogniw jedno-złączowych, gdzie poszukuje się nowych materiałów, które będą absorbować więcej promieniowania słonecznego oraz będą efektywniej separować ekscytyny i transportować wygenerowane nośniki [55]–[58]. Dodatkowo testowana są trójskładnikowe warstwy aktywne, którym poświęcono rozdział 2.8 i 2.9. Drugi nurt to poszukiwania najbardziej komplementarnych zestawów donor:akceptor do budowy ogniw tandemowych (wielozłączowych) [59], [60]. Trzecią możliwością jest poszukiwania nowych organicznych warstw selektywnie przewodzących np. PFN i PDINO [61], [62].

Na rys. 2.3.4 przedstawiono też kompleks polimerów przewodzących PEDOT:PSS stosowany jako warstwa przewodząca dziury. Podstawą jest polimer przewodzący PEDOT domieszkowany polimerem PSS o typowej przewodności 0,1 - 10 S/cm [63], [64], natomiast po zastosowaniu dodatków wartość ta wzrasta nawet do 4000 - 6000 S/cm [65]–[68]. Dla porównania przewodnictwo najlepiej przewodzących metali srebra i miedzi wynosi około 6×10^5 S/cm. Ze względu na wysokie przewodnictwo PEDOT:PSS i podobne związki zwykle się nazywać syntetycznymi metalami. Duża część właściwości warstwy PEDOT:PSS opisana jest w rozdziale 2.4. Najważniejsze jego cechy poza wysokim przewodnictwem to optymalne energie poziomów energetycznych HOMO i LUMO. Dzięki temu skutecznie blokuje przepływ elektronów z warstwy aktywnej mając wysoko położony poziom LUMO (niska energia poziomu LUMO). Poziom HOMO PEDOT:PSS jest natomiast optymalnie położony względem poziomów HOMO większości donorów i akceptorów, efektywnie odbierając wygenerowane dziury i transportuje je do anody. Drugą ważną cechą polimeru PEDOT:PSS o przerwie energetycznej 1,6 eV jest niski współczynnik absorpcji, na poziomie 1×10^4 cm⁻¹ w zakresie światła widzialnego, co w połączeniu z bardzo cienką grubością warstwy 40 nm sprawia, że jego absorpcja, czyli utrata fotonów dla warstwy aktywnej jest znikoma (około 5% światła w maksimum spektralnym i około połowy mniej poza maksimum). Najczęściej rozpuszczalnik stanowi woda, natomiast jest również świetnie rozpuszczalny w toluenie, alkoholach, glikolach, DMF, DMSO, benzoencie butylu i wiele innych [69] [Shi2015]. Zaletą PEDOT:PSS jest też, że dodatkami do roztworu można sterować przewodnictwem i położeniem poziomu HOMO [65], [68], [70], [71]. PEDOT:PSS jest też szeroko stosowany do konstrukcji organicznych diod świecących OLED i wyświetlaczy OLED.

Kolejnym polimerem przewodzącym jest polianilina (PANI), będąca jednym z pierwszych tego typu związków (rys. 2.3.4). Polianilina ma właściwości zbliżone do wcześniej omówionej warstwy PEDOT:PSS, dlatego również jest stosowana jako warstwa blokująca elektrony w

ogniwach organicznych [M7], [72]–[75]. Polianilina ma wysokie przewodnictwo, typowo 2 - 10 Scm^{-1} [64], [M7], natomiast notowane były również wartości powyżej 1000 Scm^{-1} , po odpowiednim domieszkowaniu. Tak, jak dla polimeru PEDOT, właściwości polianiliny silnie zależą od stopnia domieszkowania oraz użytej domieszki. Badania polianiliny domieszkowanej kwasem kamforosulfonowym (PANI:CSA) przedstawione zostały w artykule [M7], gdzie omówiono dokładnie wpływ warstwy polianiliny na działanie ogniw słonecznych. W tym miejscu warto zaznaczyć dwa fakty. Polianilina nie jest hydrofilowa, w przeciwieństwie do PEDOT:PSS, dzięki czemu może zwiększyć stabilność ogniw na powietrzu. Druga cecha to silna zależność energii poziomu HOMO w zależności od stopnia domieszkowania, co wymusza optymalne domieszkowanie w celu osiągnięcia wysokich parametrów elektrycznych ogniw słonecznych.



Rys. 2.3.5 Widma współczynnika absorpcji donorowych półprzewodników organicznych porównane z widmem promieniowania słonecznego: A) skala liniowa B) skala logarytmiczna wraz z widmem dla krzemu

Najważniejszymi składnikami ogniw fotowoltaicznych są materiały warstwy aktywnej, ponieważ to one odpowiadają za absorpcję promieniowania słonecznego i determinują zakres spektralny pracy ogniwa. W przypadku ogniw polimerowych warstwa aktywna zbudowana jest z mieszaniny przynajmniej dwóch składników: materiału donorowego i akceptorowego. W tym miejscu warto zaznaczyć, że w fizyce półprzewodników krystalicznych domieszki dostarczające dodatkowych elektronów do materiału nazywamy donorami. Natomiast w fizyce i chemii półprzewodników organicznych donorem nazywa się materiał, który w złączu przekazuje elektrony do materiału akceptorowego. W niniejszej pracy słowo donor jest używane w znaczeniu materiału donorowego. W przypadku gdy trzeba rozróżnić te dwa znaczenia, stosowane są pojęcia: „domieszka donorowa” i „materiał donorowy”.

Ogniwa słoneczne generują prąd dzięki absorpcji fotonów pochodzących ze słońca. Bardzo istotne jest dopasowanie zakresu widmowego ogniwa do widma dostępnych fotonów. Widmo absorpcji materiału aktywnego powinno być tak dobrane, aby pochłoniąć jak największą liczbę fotonów. To sugeruje, że materiał powinien mieć jak najwęższą przerwę. Jednak wąska przerwa oznacza niewielkie napięcie wyjściowe dawane przez ogniwo, a zatem małą wydajność. Natężenie światła słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi ma maksimum koło 1,5 eV. Optymalnie jest zatem dobierać materiały, które mają przejścia absorpcyjne niedaleko tej wartości. Ważnym warunkiem dla materiałów warstwy aktywnej jest rozpuszczalność w rozpuszczalnikach, które nie będą rozpuszczać wcześniej nałożonej warstwy selektywnie przewodzącej: HTL (PEDOT:PSS) lub ETL (ZnO lub TiOx). Typowymi rozpuszczalnikami donorów i akceptorów są chloroform, chlorobenzen, toluen i o-ksylen.

Materiały donorowe historycznie były stosowane jako główne składniki absorbujący promieniowanie słoneczne oraz transportujący wygenerowane dziury. Z czasem powstały nowe niefullerenowe materiały akceptorowe, które również silnie absorbują promieniowanie, dlatego aktualna definicja materiału donorowego powinna określać go jako materiał transportujący dziury oraz jeden z materiałów odpowiedzialnych za absorpcję światła słonecznego. Na rys. 2.3.4 przedstawiono wzory strukturalne badanych materiałów donorowych P3HT, PTB7-Th i PBDB-T-2F, natomiast na rys. 2.3.5 przedstawiono ich widma współczynnika absorpcji wraz z porównaniem widma krzemu monokrystalicznego i widma promieniowania słonecznego. Materiały donorowe zawsze stanowią polimery przewodzące i ich zakres absorpcji dobiera się w taki sposób by jednocześnie pokrywały się z maksimum promieniowania słonecznego oraz były komplementarne z widmem stosowanego akceptora. Materiały donorowe mają wysokie współczynniki absorpcji $2 - 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ oraz podobne kształty widm absorpcji, tylko położone w różnych zakresach spektralnych. Widoczny pierwszy duży pik ma najczęściej dwa maksima związane z przejściami elektronowymi ze stanu podstawowego do pierwszego wzbudzonego A_{0-0} i drugiego stanu wzbudzonego A_{0-1} oraz kolejne w wyższych energiach odpowiadające przejściom do wyższych stanów wzbudzonych (A_{0-3} i A_{0-4}) (P3HT - [76], [77], PTB7-Th [78], PBDB-T-2F [79]).

Jednym z najstarszych i przechodzącym już do historii materiałem donorowym jest P3HT. Składa się z pierścieni tiofenowych, które odpowiadają za właściwości półprzewodnikowe oraz z łańcuchów heksylowych poprawiających rozpuszczalność. Stosowany był z mieszaniną z akceptorem PC₆₀BM, którego absorpcja widma słonecznego jest bardzo mała [80]–[83], [M2], [M8], [M11], [M12]. P3HT ma stosunkowo dużą przerwę energetyczną 1,9 eV [76], [77] i dość dobrze dopasowaną do maksimum promieniowania słonecznego z racji, że był praktycznie

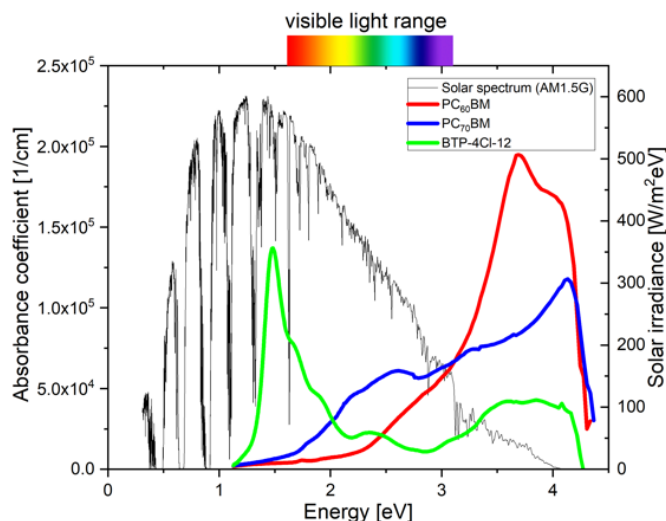
głównym materiałem absorbującym w warstwach P3HT:PC₆₀BM. Zakres wysokiej absorpcji P3HT to około 1.9 - 3 eV. Mimo to z powodu niskiej absorpcji akceptora PC₆₀BM ogniwa generują niski fotoprąd, co skutkuje niską wydajnością ok. 4%. Typowe ruchliwości dziur dla P3HT to $10^{-4} - 10^{-3}$ cm²/Vs, natomiast dodatkowa obróbka może zwiększyć tę wartość do około 0,1 cm²/Vs [84], [85]. Są to wysokie wartości, ponieważ P3HT krystalizuje w strukturze kwazi-krystalicznej [M2]. Może też zauważyć, że P3HT ma bardzo wysoki współczynnik absorpcji, w maksimum aż 3×10^5 cm⁻¹ [M2].

Kolejnym bardzo popularnym materiałem donorowym jest PTB7 i jego późniejsza odmiana PTB7-Th. Struktura molekularna PTB7-Th (inna nazwa: PBDTTT-EFT) jest bardzo skompilowana zawierająca pierścienie pirenowe i benzenowe, choć również widoczne są długie łańcuchy alifatyczne poprawiające rozpuszczalność. Polimer PTB7-Th projektowany był do pracy z akceptorami PC₇₀BM [86]–[89], [M2], [M7], [M8], [M10], [M11], [M13], które absorbują więcej światła widzialnego w okolicach 2 - 3 eV, niż odmiana PC₆₀BM. Dlatego zakres absorpcji PTB7-Th jest przesunięty w stronę niższych energii, aby absorbować inny zakres promieniowania niż stosowany akceptor. PTB7-Th ma przerwę energetyczną 1,6 eV i absorbuje głównie światło z zakresu 1,5 - 2,5 eV. Dzięki temu ogniwa oparte o złącze PTB7-Th:PC₇₀BM generują wyższy fotoprąd, a tym samym wydajność która typowo wynosi 5 - 8%. Ruchliwość dziurowa PTB7-Th wynosi około $10^{-5} - 10^{-4}$ cm²/Vs [89]–[91]. Ruchliwość jest niższa niż w P3HT z racji krystalizacji PTB7-Th w fazie amorficznej [91].

Ostatnim badanym materiałem donorowym był polimer PBDB-T-2F, który jest udoskonaleniem polimeru PTB7-Th, co jest widoczne po zbliżonej strukturze molekularnej. Materiał donorowy PBDB-T-2F zaprojektowany jest z myślą o akceptorach fullerenowych z rodziny BTP [92]–[96], które silnie absorbują światło w niskich energiach z zakresu bliskiej podczerwieni i koloru czerwonego. Z tego powodu polimer PBDB-T-2F absorbuje w zakresie powyżej absorpcji akceptora BTP, aby zaabsorbować jak największą część promieniowania słonecznego. Materiał donorowy PBDB-T-2F ma przerwę energetyczną 1,75 eV i główny pik absorbuje światło z zakresu 1,8 - 3,1 eV. Drugi pik z maksimum w 3.2 eV związany jest z przejściem elektronowym A₀₋₃. Przesunięty jest on w stronę niższej energii (wyżej intensywności promieniowania słonecznego) w porównaniu do reszty materiałów donorowych, dzięki czemu bardziej przyczynia się do absorpcji światła w tym zakresie. Dzięki wysokiej absorpcji zarówno polimeru PBDB-T-2F, jak i komplementarnego niefullerenowego akceptora, ogniwa z warstwą aktywną PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 generują fotoprąd około dwa razy większy w porównaniu do ogniw poprzedniej generacji (np. PTB7-Th:PC₇₀BM) co przekłada się na wysoką maksymalną wydajność 15 - 19%, porównywalną z wydajnością ogniw

krzemowych (21 - 23%). Ruchliwość dziur w PBDB-T-2F jest podobna do poprzednio odmawianych polimerów i wynosi $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [96].

Na rys. 2.3.5B w skali logarytmicznej porównano widma współczynników absorpcji organicznych materiałów donorowych i monokrystalicznego krzemu. Pokazuje on istotne różnice między ogniwami organicznymi, a krzemowymi (nieorganicznymi). Zakres absorpcji krzemu jest bardzo szeroki, zaczyna się przy energii 1,1 eV odpowiadającej przewie energetycznej krzemu i absorpcja rośnie nieustannie powyżej zakresu światła słonecznego (powyżej 4,2 eV). Pokazuje to, że krzem ma dużo szerszy zakres absorpcji, niż jakikolwiek pojedynczy materiał organicznej warstwy aktywnej. Warto zwrócić uwagę, że w zakresie najwyższej intensywności światła słonecznego współczynnik absorpcji krzemu jest kilka rzędu wielkości niższy od związków organicznych. Jednak dla krzemu stosuje się grube warstwy (kilkaset μm) dzięki czemu bezwzględna absorpcja jest wysoka, powyżej 80% dla zakresu widzialnego [97]. Współczynnik absorpcji krzemu staje się porównywalny i nawet wyższy od związków organicznych dopiero przy energii powyżej 3 eV, gdzie intensywność światła słonecznego jest już niska. Widoczne jest też, że nawet dla związków organicznych, jak i dla krzemu o szerokim spektrum absorpcji nieabsorbowane jest całe światło poniżej 1,1 eV, gdzie istnieje spora część promieniowania słonecznego (promieniowania podczerwonego). W tym miejscu warto wspomnieć o limicie Shockley'a-Queisser'a określającego teoretyczną sprawność ogniw słonecznych różnych typów (dokładnie omówiony w rozdziale 2.4) [98]–[101]. Mechanizm absorbowania promieniowania w niskim zakresie energii jest problematyczny, ponieważ w jedno-złączowych ogniwach trzeba zastosować materiał o mniejszej przerwie energetycznej, jednak przyczynia się to do straty energii dla fotonów o wyższych energiach, a tym samym obniżenie wydajności. Jest to jest z powodu badań i wytwarzania wielozłączowych ogniw fotowoltaicznych. Dla związków organicznych na rys. 2.3.5B obserwuje się natomiast wąskie zakresy absorpcji, jednak o wysokich współczynnikach absorpcji. Związki organiczne dopasowane są swoją absorpcją do maksimum intensywności światła słonecznego (zakresu widzialnego i bliskiej podczerwieni), z racji węższego zakresu absorpcji. Wymagają natomiast znacznie cieńszych warstw (około 100 nm) dzięki wysokim współczynnikom absorpcji. Dodatkowo organiczna warstwa aktywna składa się z mieszaniny przynajmniej 2 związków organicznych o różnych spektralnych zakresach. Ostatecznie warstwa aktywna ogniwa polimerowego absorbuje również powyżej 80% światła słonecznego w maksimum oraz zakres spektralny może być równie szeroki co dla krzemu (warstwa PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12).



Rys. 2.3.6 Widma współczynnika absorpcji akceptorowych półprzewodników organicznych porównane z widmem promieniowania słonecznego

Drugą kategorię organicznych składników warstwy aktywnej stanowią materiały akceptorowe, których widma współczynników absorpcji przedstawiono na rys. 2.3.6. Materiały akceptorowe przede wszystkim odpowiadają za separację ekscytonów generowanych w materiale donorowym (dziura pozostaje w donorze, a elektron przechodzi do akceptora), dalej, materiały akceptorowe transportują elektrony do katody. Materiały akceptorowe muszą się charakteryzować odpowiednią energią poziomu LUMO, większą niż energia poziomu LUMO donora, aby istniała korzyść dla elektronów podczas przechodzenia na poziom akceptory. Różnica jednak nie może być zbyt duża, aby minimalizować utratę energii wzbudzonych elektronów (maksymalizować generowane napięcie). Druga wymagana cecha akceptorów to wysokie przewodnictwo elektronowe.

Jednymi z pierwszych materiałów akceptowych były pochodne fullerenów C_{60} i C_{70} . Fullereny są nanomateriałami węglowymi, w kształcie idealnej sfery (C_{60}) lub wydłużonej w kierunku jednej osi sfery (C_{70}). Liczba fullereny określa liczbę atomów w molekuale. Fullereny zbudowane są z pierścieni aromatycznych tworzących zamkniętą strukturę czaszy fullerenowej. Dzięki temu w całej molekuale istnieje naprzemienny układ wiązań podwójnych i pojedynczych, co czyni fullereny zarówno związkami przewodzącymi, jak i półprzewodnikowymi. Ich przerwa energetyczna zależy od typu fullereny (liczby atomów). Świetnie nadają się jako materiały akceptorowe z racji optymalnych poziomów HOMO/LUMO oraz wysokiego przewodnictwu elektronowego $1,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [102]. Czyste fullereny są słabo rozpuszczalne w rozpuszczalniku warstwy aktywnej (C_{60} : 0,16 mg/ml w chloroformie i 7 mg/ml w chlorobenzenie [103]). W celu poprawy rozpuszczalności, do molekuły fullereny dołącza się łańcuch boczny zwiększający rozpuszczalność. Jednymi z pierwszych i nadal najczęściej stosowanymi są pochodne fullerenów PCBM zawierające fenol i ester metylowy kwasu

masłowego (PC₆₀BM i PC₇₀BM). Po tej modyfikacji PCBM ma wysoką rozpuszczalność w chlorobenzenie (70 mg/ml) [104]. Pochodne fullerenowe PC₆₀BM i PC₇₀BM charakteryzują się dobrymi właściwościami akceptorowymi, w tym wysokimi ruchliwościami elektronów na poziomie 10^{-2} - 10^{-3} cm²/Vs [105]–[111]. Pochodne PCBM również skutecznie rozdzielają ekscytyny z wielu różnych polimerów jak: P3HT, PTB7-Th, PBDB-T-2F. Łańcuch boczny fullereny wpływa na tworzenie separacji faz donor:akceptor, co ma znaczący wpływ na wydajność. Modyfikacja łańcucha bocznego zmienia też w niewielkim stopniu położenie poziomów energetycznych HOMO/LUMO, dzięki czemu można dostosowywać ich wartości w zależności od zastosowania. Właśnie ta cecha, a dokładnie położenie poziomu LUMO sprawia, że PCBM nie jest najbardziej optymalną cząsteczką. W rozdziale 4.3 przedstawiono badania nowych indenowych pochodnych fullerenowych, które ze względu na zaprojektowane łańcuchy boczne, miały poprawić wydajność ogniw zarówno przez poprawienie poziomu LUMO, jak i tworzenie bardziej korzystnej separacji faz donor:akceptor.

Na początku niniejszych badań stosowano wyłącznie pochodne PC₆₀BM. Fullereny C₆₀ mają bardzo małą absorpcję w świetle widzialnym, natomiast absorbują światło z zakresu ultrafioletu (powyżej 3,0 eV), którego w widmie słonecznym jest stosunkowo mało [112], [113], [M1], [M8], [M13]. Absorpcja fullerenów C₆₀ wynika z przejścia elektronowych singlet-singlet, których energia odpowiada niebieskiemu i ultrafioletowi. Ponieważ fullereny C₆₀ są idealnie symetrycznymi sferami, przejścia singlet-tryplet są wzbronione [113]–[115]. Skutkowało to niską wydajnością ogniw P3HT:PC₆₀BM, ponieważ materiał akceptorowy przyczyniał się w niewielkim stopniu do absorpcji światła słonecznego. Usprawnieniem było zastosowanie pochodnej fullereny C₇₀ (PC₇₀BM) o praktycznie identycznych właściwościach elektrycznych, natomiast o wyższej absorpcji w zakresie światła widzialnego (rys. 2.3.6). Fullereny C₇₀ natomiast mają złamaną symetrię przez wydłużenie molekuly w jednej osi, przez co dozwolone stają się przejścia elektronowe singlet-tryplet w zakresie spektralnym światła widzialnego. Fakt ten szybko sprawił, że fullereny C₇₀ wyparły C₆₀ z racji wyższej absorpcji w świetle widzialnym, co znacząco zwiększa generowany fotoprąd, a więc i wydajność ogniw [113], [115], [M8], [M11], [M13]. Dla PC₇₀BM absorpcja staje się istotna już powyżej około 2.0 eV, przez co większa część promieniowania słonecznego była absorbowana. Dodatkowo PC₇₀BM jest bardziej komplementarne do widma absorpcji donora PTB7-Th, ponieważ PC₇₀BM absorbuje promieniowanie o wyżej energii, którego donor PTB7-Th już nie absorbuje. Mimo propozycji nowych organicznych związków półprzewodnikowych, pochodne fullerenowe cały czas są badane pod kątem zastosowania w fotowoltaice z racji dobrych właściwości elektrycznych i niskich kosztów syntezy.

Przełomowym momentem dla organicznych ogniw słonecznych był początek stosowania niefullerenowych materiałów akceptorowych. Zauważono, że akceptor o niskiej absorpcji (np. PC₆₀BM) odpowiada praktycznie tylko za rozdział ekscytonów i transport elektronowy, a więc około połowę objętości warstwy aktywnej stanowi materiał nieaktywny optycznie. Rozwiązaniem problemu było stosowanie nowych materiałów akceptorowych o podobnych właściwościach elektrycznych, jednak o silnej absorpcji światła słonecznego, najczęściej w zakresie spektralnym poza absorpcją donora oraz w zakresie wysokiej intensywności światła słonecznego. Takie związki są najczęściej małowartościowymi półprzewodnikowymi związkami organicznymi i z powodów historycznych zwykle nazywa się je akceptorami niefullerenowymi. Przebadanych zostało wiele niefullerenowych akceptorów [21], [94], [116] – [118] z których ogromną popularnością cieszy się jedna z najoptymalniejszych molekuł BTP-4Cl-12 (inna nazwa: Y7-BO pochodna popularnych akceptorów Y6 i Y7). Akceptor BTP-4Cl-12 ma przerwę energetyczną 1,3 eV [116], i najsilniej absorbuje promieniowanie słoneczne z zakresu 1,4 – 2,0 eV. Jest to zakres bliskiej podczerwieni oraz koloru czerwonego, który dotychczas nie był absorbowany przez akceptory w organicznych ogniwach słonecznych. Jego absorpcja w niskich energiach uzupełnia absorpcję komplementarnego donora PBDB-T-2F absorbującego promieniowanie w wyższych energiach. Dodatkowo BTP-4Cl-12 ma drugi pik absorpcyjny dla energii powyżej 3.0 eV wyłapując promieniowania z zakresu ultrafioletu. W sumie skutkuje to dwa razy wyższym fotoprądem, co przekłada się na wydajności sięgające 20%. Ruchliwość elektronowa BTP-4Cl-12 wynosi $1,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ i jest zbliżona do wartości dla akceptorów fullerenowych [117]. Dodatkowo niefullerenowe akceptory łatwiej jest modyfikować i dostrajać ich właściwości optyczne (zakres absorpcji) i właściwości elektryczne (energie poziomów HOMO/LUMO), niż dla pochodnych fullerenowych. Notowana jest również zwiększona stabilność ogniw z akceptorami niefullerenowymi [21], [22], [119].

2.4 Opis działania ogniwa fotowoltaicznego

Niezależnie od typu i materiałów z jakich zbudowane są ogniwa fotowoltaiczne, ich zasada działania zawsze opiera się na tym samym procesie. Na początku następuje absorpcja promieniowania słonecznego, przez wzbudzenia ekscytonów w materiale optycznie aktywnym. Następnie ekscyton porusza się do granicy dwóch materiałów np. granicy złącza p-n lub granicy organicznych materiałów akceptorach i donorowych. Na granicy materiałów wbudowana różnica potencjałów umożliwia rozdział ekscytonu na swobodne nośniki: elektron i dziurę, do

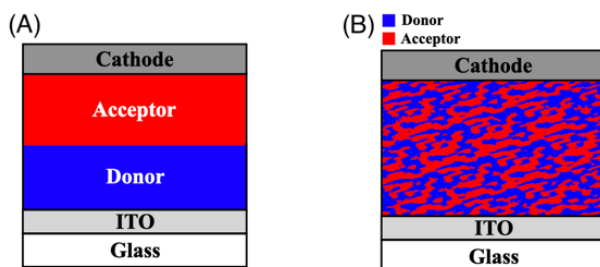
przeznaczonych im materiałów, którymi dalej transportowane są do odpowiednich elektrod (katody i anody). Wygenerowane elektrony i dziury dopływając do elektrod, generują prąd elektryczny nazywany fotoprądem.

Opis działania polimerowych ogniw słonecznych należy zacząć od zdefiniowania drogi swobodnej ekscytonu, która determinuje strukturę i działanie ogniw słonecznych opartych o związki organiczne. Droga swobodna ekscytonu L jest to średnia droga jaką może pokonać ekscyton zanim dojdzie do rekombinacji pary elektron-dziura. Na drogę swobodną ekscytonu (wzór 2.4.1) wpływa przede wszystkim czas życia ekscytonu τ_e oraz współczynnik dyfuzji D zależący od ruchliwości nośników μ oraz temperatury (wzór 2.4.2) [41].

$$L = \sqrt{D\tau_e} \quad (2.4.1)$$

$$D = \mu \frac{kT}{e} \quad (2.4.2)$$

Na długość drogi swobodnej wpływa rodzaj półprzewodnika, jak i jego jakość krystaliczna, ilość defektów, obecność domieszek. Dla krzemu z racji niskiej energii wiązania (10 meV [40]) i względnie długich czasów życia ekscytonu (1 - 10 μ s [120]) długość drogi dyfuzji ekscytonu jest wysoka i w zależności od stopnia domieszkowania waha się w zakresie setek i tysięcy mikrometrów [121]. Wygenerowane ekscytony mogą swobodnie dotrzeć do granicy złącza p-n, ponieważ droga swobodna ekscytonów jest większa niż grubość warstwy. Półprzewodniki organiczne charakteryzują się natomiast wysoką energią wiązania ekscytonu (setki eV) i krótkimi czasami życia ekscytonów (0,4 - 0,8 ps dla P3HT [122], 1 ps dla Y6 [123]), co przekłada się na bardzo krótką drogę swobodną rzędu 3 - 10 nm [124], [125] (10 nm dla P3HT [124], 5 - 7 nm dla PTB7 [126], 3 - 5 nm dla PC₇₀BM [127], [128], ~30 nm dla Y6 [129], [130]).

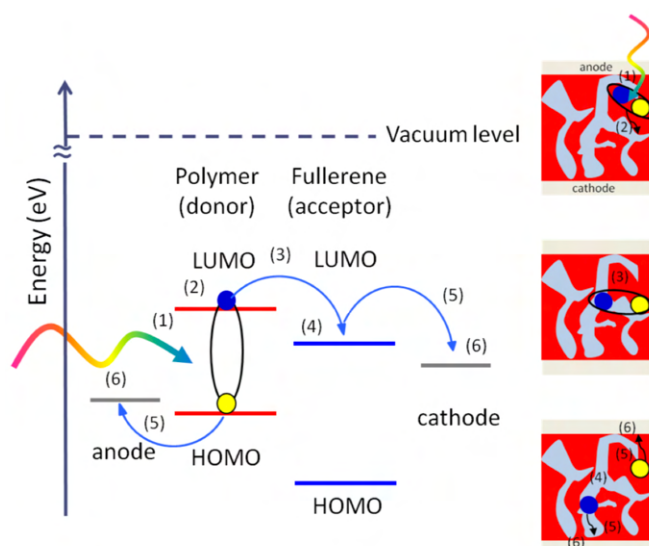


Rys. 2.4.1 Schematy polimerowych ogniw fotowoltaicznych dla różnych konfiguracji warstwy aktywnej: A) konfiguracja warstwowa B) konfiguracja objętościowego hetero-złącza.

Początkowe ogniwa miały strukturę warstwową zaprezentowaną na rys. 2.4.1A [131]–[133]. Była ona prostą analogią do złącza p-n w ogniwach krzemowych. Warstwa aktywna składa się

dwóch warstw: donorowej mającej kontakt z anodą ITO oraz akceptorowej mającej kontakt z metaliczną katodą. Konfiguracja taka generowała niskie wydajności ($\sim 1\%$), z powodu krótkiej drogi swobodnej ekscytonów w półprzewodnikach organicznych. Warstwa donorowa miała grubość niecałych 50 nm, a więc wygenerowany ekscyton np. w środku warstwy donorowej nie mógł dotrzeć do granicy warstw donor/akceptor. Rozdzielanie ekscytonów możliwe jest tylko na złączu, więc rozdzielane były wyłącznie ekscytony generowane blisko granicy warstw donor/akceptor, co skutkowało niskim generowanym fotoprądem (znaczna część ekscytonów rekombinowała i energia była tracona). Rozwiązaniem problemu jest tworzenie warstwy aktywnej w konfiguracji objętościowego hetero-złącza (rys. 2.4.1B).

Objętościowe hetero-złącze (BHJ – ang. bulk heterojunction) jest pojedynczą warstwą aktywną składającą się z mieszaniny materiału donorowego i akceptorowego (rys. 2.4.1B). Mieszanina tworzy warstwę aktywną przez nieidealną mieszalność obu materiałów. Struktura objętościowego hetero-złącza będzie nazywana dalej separacją faz donor:akceptor. Wewnątrz warstwy aktywnej powstaje nieregularna siatka osobnych faz obu materiałów przypominających ścieżki. Ścieżki mają przekrój rzędu kilku nanometrów [127], [128], [134]–[137], dzięki czemu w dowolnym miejscu, w warstwie aktywnej odległość do granicy warstw donor:akceptor jest porównywalna lub nawet mniejsza niż średnia droga swoboda ekscytonu. Takie rozwiązanie znacząco usprawnia separację ekscytonów, ponieważ w objętościowym hetero-złączu prawie każdy wygenerowany ekscyton może dotrzeć do granicy materiałów. Zwiększa to zarówno generowany prąd ogniwa, jak i współczynnik wypełnienia, mający wpływ na wydajność urządzenia. Następnie rozdzielone ładunki (elektrony i dziury) poruszają się ścieżkami preferowanego materiału (odpowiednio akceptorowym i donorowym), aż do odpowiednich elektrod. Konstrukcja warstwy aktywnej w oparciu o objętościowe hetero-złącze jest również łatwiejsze w wykonaniu, ponieważ nakładana jest tylko jedna warstwa będąca mieszaniną dwóch materiałów. W przypadku objętościowego hetero-złącza największe trudności sprawia uzyskania najbardziej optymalnej separacji faz donor:akceptor.



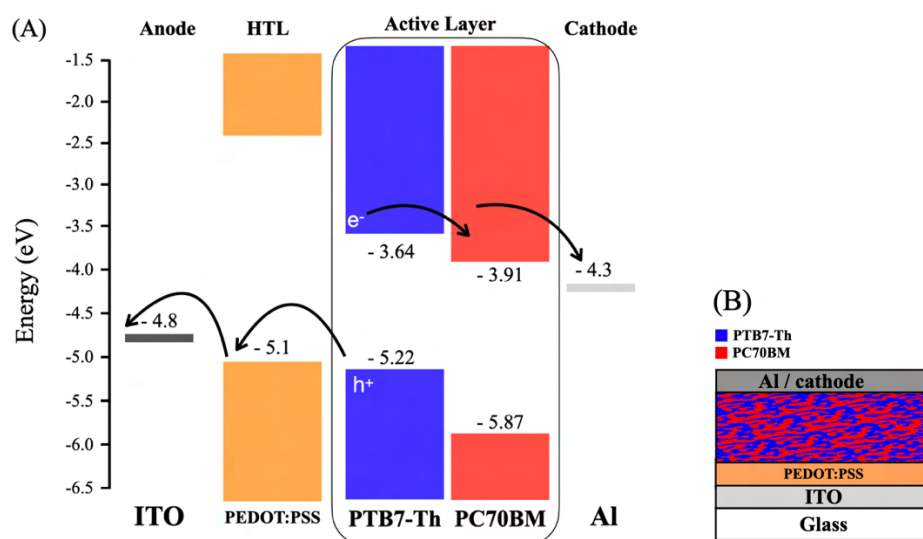
Rys. 2.4.2 Schemat powstawania fotoprądu w organicznych ogniwach fotowoltaicznych z warstwą aktywną w postaci objętościowego heterozłącza. Po lewej: diagram poziomów energetycznych. Po prawej: schemat drogi elektronu i dziury na różnych etapach (1-6): (1) absorpcja fotonu i wzbudzenie pary elektron-dziura (ekscyton), (2) dyfuzja ekscytonu do międzywarstwy donor/akceptor, (3, 4) dysocjacja ekscytonu przez separację ładunków na międzywarstwie donor/akceptor, (5) transport dziury w materiale donorowym i elektronu w materiale akceptorowym, (6) spływanie ładunków do odpowiednich elektrod [M1].

Na rys. 2.4.2 przedstawiono szczegółowy schemat wytwarzania fotoprądu w polimerowych ogniwach słonecznych z warstwą aktywną w postaci objętościowego heterozłącza. W tym miejscu należy zaznaczyć, że aby ogniwo fotowoltaiczne mogło pracować, w międzywarstwę donor/akceptor wbudowana jest różnica potencjałów. Odpowiednio dobrane energie poziomów HOMO i LUMO akceptora są niższe (bardziej ujemne) niż energie poziomów HOMO i LUMO donora. Dzięki temu elektrony mają zysk energetyczny z przechodzenia z materiału donorowego do akceptorowego, natomiast w przeciwnym kierunku istnieje bariera energetyczna. Z drugiej strony dziury mogą przechodzić tylko z materiału akceptorowego do donorowego. Pierwszym etapem pracy ogniwa jest absorpcja fotonu słonecznego i wygenerowanie pary elektron-dziura. Elektron z poziomu HOMO donora zostaje wybudzony do poziomu LUMO, a na poziomie HOMO pozostaje związana z nim dziura elektronowa. Schematycznie ekscyton generowany jest w materiale donorowym, ale identycznie mechanizm zachodzi również w materiale akceptorowym. Ekscyton wzbudzony w materiale donorowym porusza się następnie do międzywarstwy donor/akceptor, gdzie zostaje rozdzielony. Dziury pozostają w materiale donorowym na poziomie HOMO ze względu na barierę energetyczną, natomiast elektrony przechodzą do

materiału akceptorowego (na poziom LUMO akceptora). W tym miejscu rozdzielone ładunki należy już traktować jako swobodne nośniki. Nośniki następnie transportowane są w odpowiednich materiałach wzdłuż ścieżek objętościowego heterozłącza: elektrony w materiale akceptorowym i dziury w materiale donorowym. Ostatecznie nośniki docierają do elektrod (dziury do anody, elektrony do katody), co jest podstawą generowania fotoprądu przez ogniwo polimerowe. W materiale akceptorowym zachodzi analogiczny mechanizm. Ekscytony wygenerowane w akceptorze dyfundują do granicy materiałów, gdzie są rozdzielane (elektron pozostaje w materiale akceptorowy, a dziury przechodzą do donora). Widoczne jest, że położenie par wyjścia materiałów katody i anody jest również kluczowe dla efektywnego odbierania nośników (nośniki muszą mieć korzyść energetyczną przy przechodzeniu z donora lub akceptora do elektrody). Wymusza to też stosowanie warstw selektywnie przewodzących, które blokują przeciwne nośniki przed spływaniem do niewłaściwych elektrod (np. PEDOT:PSS, niezaznaczone na schemacie).

Najważniejszym i jednocześnie najtrudniejszym zadaniem jest kontrolowanie wielkości ścieżek materiałów w objętościowym heterozłączu (jakość separacji faz donora:akceptor). Dla każdej pary materiału donora:akceptor istnieje optymalna szerokość ścieżek oraz kształt separacji faz. Szerokie ścieżki będą ułatwiać transport swobodnych już rozdzielonych nośników, natomiast zwiększa to drogę ekscytonu do międzywarstwy. Wąskie ścieżki natomiast ułatwiają separację ekscytonów, jednak pogarszają transport. Dla zbyt wąskich ścieżek łatwo wyobrazić sobie istnienie małych obszarów jednego materiału całkowicie otoczonego przez drugi materiał oraz bez kontaktu z elektrodami. W takich odizolowanych fazach, swobodne nośniki nigdy nie będą w stanie odpłynąć do elektrod. Trudność kontroli separacji faz wynika z jej spontanicznego mechanizmu tworzenia się, podczas odparowywania rozpuszczalnika i wygrzewania po depozycji [138], [139]. Na separację faz wpływa przede wszystkim rodzaj materiałów oraz ich wzajemna zawartość, na przykład dla małej zawartości jednego ze składników będzie dochodzić do opisanego powyżej zjawiska odizolowanych obszarów jednego materiału. Kolejnym elementem jest rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika głównego, jego oddziaływanie z materiałami organicznymi oraz tempo odparowywania wprost proporcjonalnie wpływające na tempo „krystalizacji” warstwy aktywnej. Do rozpuszczalnika głównego dodatkowo są również małe ilości innego rozpuszczalnika nazywanego dalej dodatkiem do rozpuszczalnika. Rodzaj i ilość dodatku do rozpuszczalnika silnie wpływa na rozmiar ścieżek objętościowego heterozłącza. Badaniom wpływu dodatku do rozpuszczalników na separację faz donora:akceptor poświęcono teoretyczny rozdział 2.9 i doświadczalny rozdział 4.4.

Ilość generowanych ekscytonów, rozdzielonych na swobodne nośniki i przetransportowanych do elektrod jest miarą generowanego prądu przez ogniwo. Proces nie jest doskonały i część energii jest tracona przez procesy rekombinacji ekscytonów. Rekombinacja ekscytonów jest procesem odwrotnym do generacji ekscytonów i związana jest z powrotem wzbudzonego elektronu z poziomu LUMO do poziomu HOMO. Rekombinacji towarzyszy wydzielanie wcześniej zaabsorbowanej energii w formie promienistej (z wydzielaniem fotonu) i bezpromienistej (z wydzielaniem fononu). Można rozróżnić dwa mechanizmy rekombinacji ekscytonów. Rekombinacja I rzędu ma miejsce w obrębie pierwotnej pary elektron-dziura, podczas dyfuzji ekscytonu do granicy faz donor:akceptor, a więc wpływa na nią szerokość ścieżek objętościowego heterozłącza. Rekombinacja ekscytonu II rzędu zachodzi, kiedy rekombinują elektrony i dziury wcześniej niezwiązane ze sobą. Proces przebiega już po rozdzieleniu ekscytonu, kiedy nośniki przemieszczają się po materiałach przechodząc do elektrod. Na intensywność rekombinacji II rzędu wpływa rozmiar i przewodnictwo ścieżek, po których poruszają się nośniki, istnienie obszarów zamkniętych oraz obecność i właściwości warstw selektywnie przewodzących.



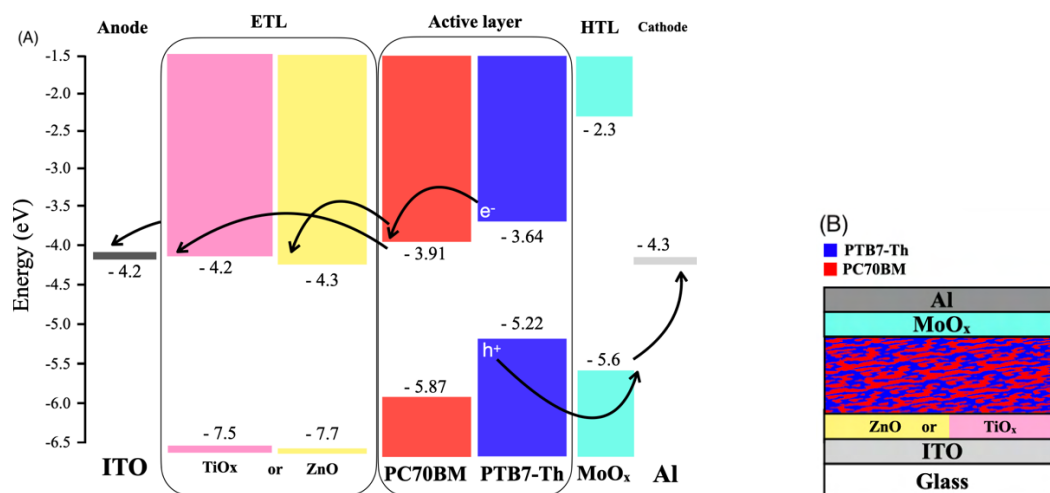
Rys. 2.4.3 A) Poziomy energetyczne oraz B) schemat warstwowy ogniw polimerowo-fullerenowych (PTB7-Th:PC₇₀BM) w konfiguracji prostej. Wartości energii poziomów HOMO i LUMO uzyskano z literatury: PTB7-Th [140], PC₇₀BM [141].

Podczas niniejszych badań najczęściej wytwarzane były ogniwa w konfiguracji prostej z warstwą aktywną PTB7-Th:PC₇₀BM i taki schemat warstwowy oraz ułożenie poziomów energetycznych przedstawiony został na rys. 2.4.3. Określenie, że ogniwo proste jest umowne i oznacza, że górna elektroda metaliczna stanowi katodę (odprowadza elektrony), a dolna elektroda ITO anodą (odprowadza dziury). Identyczne mechanizmy zachodzą w ogniwie z

niefullerenowym akceptorem (rozdział 2.8). Podłoże ogniwa stanowi szkło lub tworzywo sztuczne (PET), ponieważ warstwy organiczne są bardzo cienkie (setki nm) i potrzebują sztywnej podpory. Dodatkowo, ze względu na konstrukcje ogniw organicznych konieczne jest wpuszczenie światła do ogniwa przez przezroczyste podłoże. Następną warstwę stanowi przezroczysta elektroda z tlenku cynkowo-indowego (ITO). Typowo cienka na 100 nm warstwa ITO ma wysokie przewodnictwo jednocześnie jest przezroczysta dla promieniowania słonecznego [142]–[144]. Kolejną właściwością elektrody ITO jest praca wyjścia pasująca do poziomu HOMO donora. W przypadku ogniw prostych ITO stanowi anodę i odprowadza wygenerowane dziury. Na anodzie ITO znajduje się pierwsza warstwa organiczna, warstwa selektywnie przewodząca PEDOT:PSS. Warstwa PEDOT:PSS ma grubość 40 nm i stanowi warstwę przewodzącą dziury (blokującą elektrony) – HTL (ang. hole transport layer). Polimer PEDOT:PSS posiada poziom HOMO o energii -5,1 eV, znajdujący się powyżej poziomu HOMO donora [145], [146]. Dzięki temu istnieje korzyść energetyczna dla dziur, aby spływały z materiału donorowego do PEDOT:PSS, a następnie do anody ITO. Poziom LUMO PEDOT:PSS natomiast znajduje się wysoko, przez co elektrony z donora i akceptora nie przepłyną do PEDOT:PSS a dalej do anody. Znacząco zmniejsza to rekombinacje ekscytonów II-rzędu w okolicach anody. Na PEDOT:PSS nałożona jest warstwa aktywna w postaci mieszaniny donora PTB7-Th i akceptora PC₇₀BM. Widoczne jest omówione wcześniej ułożenie poziomów energetycznych obu materiałów: poziom LUMO akceptora jest poniżej poziomu LUMO donora oraz identycznie dla poziomów HOMO. Różnice między poziomami donora i akceptora powinny wynosić około 0,3 eV, zapewniając wystarczającą korzyść energetyczną dla nośników jednocześnie minimalizując stratami napięcia (rozdział 2.6). Na warstwie aktywnej znajduje się katoda, metaliczna warstwa o grubości zwykle setek nanometrów. Warstwa metalu jest ciągła, przykrywa całą powierzchnię warstwy aktywnej ogniwa organicznego. W zależności od typu ogniwa, użytych materiałów aktywnych oraz warstw selektywnie przewodzących stosuje się różne metale. Praca wyjścia katody musi być dopasowana do poziomu LUMO akceptora, znajdować się nieco niżej, aby efektywnie odbierać elektrony. Podczas badań doktorskich sprawdzono dużą grupę różnych metali [M10]. Dla ogniw w konfiguracji prostej najlepiej sprawdza się glin (Al) lub warstwa podwójna In/Al. Dodatkowo zauważone, że katody zawierające glin działają najlepiej, ponieważ na granicy warstwy aktywnej spontanicznie tworzy się cienka warstwa Al₂O₃ działająca jako warstwa blokująca dziury (ETL). Dlatego ogniwa w konfiguracji prostej nie potrzebują oddzielnej warstwy ETL, choć można takie stosować w celu poprawy wydajności np. PFN i PDINO [61], [62]. W publikacji [M10] pokazano również, że im większe niedopasowanie pracy wyjścia katody tym niższe napięcie ogniwa.

2.5 Ogniwa odwrócone

W opisaney powyżej konfiguracji prostej elektrony odbierane są przez metaliczną katodę, natomiast dziury transportowane są do przezroczystej anody ITO. Ogniwa w konfiguracji prostej były historycznie pierwsze [131], [132], [147], [148], ponieważ są zbliżone do komercyjnych ogniw krzemowych, gdzie również górna metalizacja odbiera wygenerowane elektrony.



Rys. 2.5.1 (A) Poziomy energetyczne oraz B) schemat warstwowy ogniw polimerowo-fullerenowych w konfiguracji odwróconej dla dwóch możliwych warstw ETL (ZnO i TiO_x)

Ogniwa odwrócone charakteryzują się przeciwnym przepływem nośników [149]–[152]. Elektrony transportowane są z akceptora do warstw ETL (ZnO lub TiO_x), a następnie do przezroczystej elektrody ITO stanowiącą katodę. Dziury natomiast przechodzą z materiału donorowego przez warstwę HTL MoO_x do anody Al. Na rys. 2.5.1 przedstawiano schemat poziomów energetycznych i przepływu ładunków oraz graficzny przekrój ogniwa odwróconego. Bardzo cienka warstwa (~20 nm) HTL MoO_x jest naparowywana termicznie, tak samo elektroda metaliczna Al. Widoczne jest, że warstwa MoO_x skutecznie oddziela anodę Al od elektronów, dzięki wysoko położonemu pasmu przewodnictwa. W przypadku braku warstwy MoO_x praca wyjścia anody Al znajduje się zbyt blisko poziomów LUMO donora i akceptora. Dochodzi wtedy do przepływu elektronów do anody, które rekombinują z dziurami, co redukuje fotoprąd. Ogniwo odwrócone z anodą Al oraz bez warstwy HTL MoO_x nie może poprawnie pracować, co również pokazałem w moich badaniach. Zamiast warstwy MoO_x

możliwe jest stosowanie warstwy V_2O_5 . Nieorganiczne warstwy ETL są najczęściej nakładane metodą powlekania obrotowego z roztworu. Wykorzystuje się np. roztwory ZnO lub TiO_x .

Ogniwa w konfiguracji odwróconej mają dwie podstawowe zalety. Przede wszystkim brak hydrofilowej warstwy PEDOT:PSS, która może wciągać wodę z powietrza oraz jej kwaśny odczyn przyczynia się do trawienia elektrody ITO, co przyspiesza degradację. Ogniwa odwrócone natomiast najczęściej posiadają obie warstwy selektywnie przewodzące HTL i ETL wykonane z materiałów nieorganicznych. Ogniwa odwrócone z reguły wykazują wyższą stabilność [149], [153]–[156]. Drugą zaletą jest fakt, że ogniwa odwrócone są lepszą podstawą do budowy ogniw tandemowych [30], [156]–[160]. Ogniwa tandemowe posiadają dwie lub więcej warstwy aktywne, o tak dobranych materiałach półprzewodnikowych, że uzupełniają się wzajemnie spektralnie: warstwy aktywne absorbują promieniowanie słoneczne z różnych zakresów spektralnych. Zwiększona absorpcja oznacza większy generowany fotoprąd, a więc i wydajność. Wydajność tandemowych ogniw polimerowych sięga 19 - 20%, a więc blisko sprawności komercyjnych ogniw krzemowych. Przy konstrukcji ogniw tandemowych największe trudności sprawia warstwa pomiędzy warstwami aktywnymi lub sama architektura warstw aktywnych bez zastosowania warstwy pośredniej. W obu przypadkach lepiej jest zacząć od ogniwa odwróconego, tak aby elektrony dochodziły do ITO, natomiast dziury przechodząc również przez drugą warstwę aktywną do metalicznej anody [157]. Ogniwa tandemowe można tworzyć w wielu konfiguracjach np. zawierające przeciwne połówki ogniw (odwrócone i proste) lub zawierające pół-ogniwa tej samej konfiguracji. Ogniwa tandemowe mają duże znaczenie dla komercyjnego zastosowania polimerowych ogniw słonecznych, ponieważ dołożenie dodatkowej warstwy aktywnej nie zwiększa drastycznie kosztu produkcji ogniwa, natomiast znacząco zwiększa sprawność ogniw. Jest to efekt przeciwny do wielozłączowych ogniw nieorganicznych, których aktualne koszty produkcji są zbyt wysokie do zastosowań cywilnych. Wydaje się, że ogniwa odwrócone mają wydajności zbliżone do ogniw w konfiguracji prostej [161], [162], jednak publikowano również spadek [162], jaki wzrost wydajności dla ogniw odwróconych [149], [163], [164]. Głównie notowany jest niższe napięcie obwodu otwartego w stosunku do ogniw prostych, które ma duży wpływ na końcową wydajność. Na napięcie obwodu otwartego poza warstwą aktywną wpływają prace wyjścia zewnętrznych elektrod [M10] oraz położenia poziomów energetycznych warstw selektywnie przewodzących, które dla ogniw odwróconych są minimalnie mniej korzystne (porównanie rysunków 2.4.3 i 2.5.1). Wzrost wydajności dla ogniw odwróconych obserwuje się natomiast w postaci wyższego generowanego fotoprądu, który może być wynikiem niższych oporów warstw selektywnie przewodzących ogniwa odwróconego lub rozpraszania światła przez chropowatą warstwę ZnO, co zwiększa efektywną absorpcję światła.

2.6 Czynniki fizyczne wpływające na napięcie i inne parametry ogniwa

Fotoprąd generowany przez ogniwo został opisany w poprzednich rozdziałach i jest on proporcjonalny do liczby swobodnych nośników (elektronów i dziur), które dotarły do elektrod po wzbudzeniu światłem. Istnieją różne mechanizmy zwiększania generowanego fotoprądu. Głównym sposobem jest zwiększenie liczby absorbowanych fotonów, ponieważ zwiększa się ilość generowanych ekscytonów. Można poszerzać zakres absorpcji przez stosownie np. niefullerenowych akceptorów (rozdział 2.8 i 4.3) lub dodawać kolejne warstwy aktywne tworząc ogniwa tandemowe. Również optymalizacja separacji faz donor:akceptor zwiększa fotoprąd, ponieważ zmniejsza to rekombinację ekscytonów i więcej nośników dociera do elektrod.

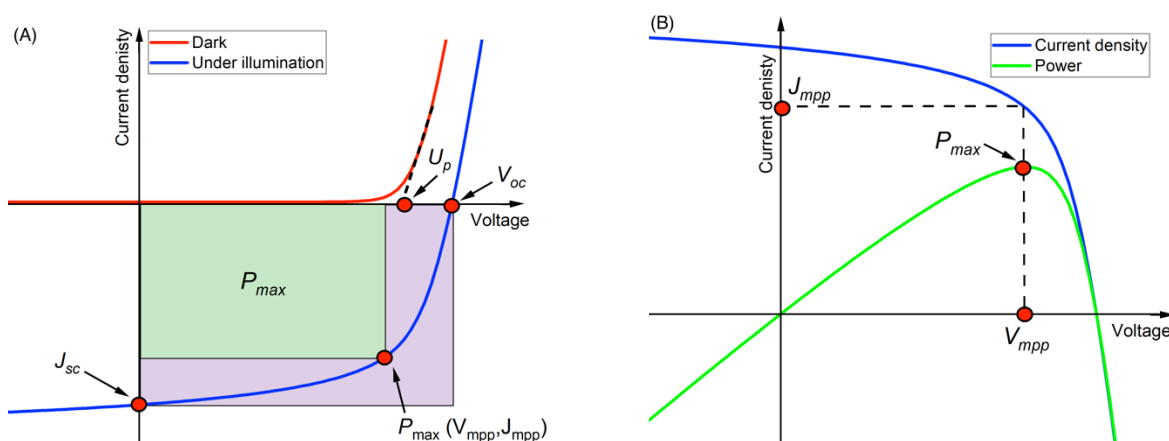
Na generowane przez ogniwo polimerowe napięcie wpływa głównie wzajemnie ułożenie poziomów energetycznych donora i akceptora. Jako że z definicji działania ogniwa wzbudzone elektrony przechodzą na poziom LUMO akceptora, a dziury na poziom HOMO donora, dlatego generowane napięcie obwodu otwartego V_{oc} można wyrazić wzorem 2.6.1 [42], [165]–[170].

$$V_{oc} = \frac{1}{e} (|E_{donor}^{HOMO}| - |E_{acceptor}^{LUMO}|) - V_{offset} \quad (2.6.1)$$

Napięcie ogniwa odpowiada różnicy wymienionych poziomów, od których należy odjąć napięcie V_{offset} związane ze spadkami napięć na warstwach selektywnie przewodzących oraz elektrodach. Napięcie V_{offset} dobiera się eksperymentalnie dla znanych energii poziomów energetycznych materiałów oraz wyznaczonego z pomiarów napięcia ogniwa. W literaturze najczęściej zakłada się V_{offset} równe 0,3 V [42], [165]–[167], natomiast w moich badaniach wyznaczyłem, że najlepiej pasuje wartość 0,55 V zarówno dla ogniw prostych (rozdział 2.4), jak i odwróconych (rozdział 2.5).

Można łatwo zauważyć, że spadki napięcia w ogniwie polimerowym są duże i przyczyniają się do zmniejszania wydajności, jednocześnie nie da się ich całkowicie wyeliminować, ponieważ zapewniają rozdział ekscytonów, transport nośników i ogólnie działanie ogniwa i wytwarzanie fotoprądu [170]–[174]. Przykładowo omówić można to dla warstwy aktywnej PTB7-Th:PC₇₀BM, gdzie donor PTB7-Th ma przerwę energetyczną 1,6 eV, natomiast napięcie V_{oc} ogniwa wynosi 0,8 V. W celu analizy mechanizmów spadków napięć najlepiej jest mieć przed sobą wcześniej przedstawione schematy poziomów energetycznych ogniwa (rys. 2.4.3A dla ogniwa prostego lub rys. 2.5.1A dla ogniwa odwróconego). Pierwszy i największy spadek

napięcia odbywa się już na etapie absorpcji fotonu i generacji ekscytynu. Jeśli donor np. PTB7-Th absorbuje foton o energii większej od przerwy energetycznej, elektron i tak przechodzi na dno poziomu LUMO, a więc różnica energii jest tracona w postaci ciepła wydzielonego do ogniwa (termalizacji elektronów). Im wyższa energia fotonu tym większa strata energii. Dlatego przerwa energetyczna donora musi być optymalna, nie za duża, aby absorbować w maksimum promieniowania słonecznego oraz nie za mała, by minimalizować straty związane z termalizacją elektronów. Kolejny spadek napięcia następuje podczas przejścia elektronu z poziomu LUMO donora do poziomu LUMO akceptora oraz dla dziur przechodząc z poziomu HOMO akceptora do donora. Różnice w energiach poziomów donora i akceptora muszą istnieć, ponieważ dzięki nim następuje rozdzielnie ekscytynu i transport nośników. Dlatego różnica pomiędzy poziomami donora i akceptora musi wynosić około 0,3 eV, aby zapewniać efektywny rozdział ekscytynów przy jak najmniejszej utracie napięcia [42], [165]. Ten spadek opisuje właśnie różnica poziomów energetycznych zawarta we wzorze 2.6.1. Ostatnie spadki związane są z przejściem nośników do warstw selektywnie przewodzących, a następnie do elektrod [M10] co zostało już opisane i zawiera się w doświadczalnej wartości V_{offset} .



Rys. 2.6.1 A) Schematyczne charakterystyki J-V ogniwa fotowoltaicznego przed i po oświetleniu. B) Charakterystyka J-V i przebieg generowanej mocy ogniwa fotowoltaicznego

Ważne fakty dotyczące ogniw fotowoltaicznych, który nie został jeszcze poruszony to stwierdzenie, że ogniwa fotowoltaiczne są diodami, a dokładniej fotodiodami. Podstawową techniką pomiarów diod, jak i ogniw słonecznych, są pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych (I-V). Podczas pomiarów polaryzuje się ogniwo w kierunku dodatnich napięć (kierunek przewodzenia) oraz w kierunku ujemnych napięć (kierunek zaporowy) jednocześnie mierząc prąd. W tym miejscu należy wspomnieć, że dla pomiarów I-V ogniw słonecznych najczęściej przelicza się wartość prądu I na gęstość prądu J (prąd dzielony przez powierzchnię

aktywą ogniwa). Przeliczenie wykonuje się, aby bezwzględnie porównywać ogniwa o różnej powierzchni.

Na rys. 2.6.1 przedstawiono schematyczne przebiegi krzywych J-V dla ogniwa nieoświetlonego i oświetlonego z zaznaczonymi najważniejszymi punktami. Widoczne jest, że dla nieoświetlonego ogniwa charakterystyka J-V ma eksponentialny przebieg analogiczny do nieorganicznej diody, ponieważ organiczne złącze donor:akceptor działa na zasadzie zbliżonej do nieorganicznego złącza p-n. Przykładając ujemne napięcie do nieoświetlonego ogniwa zwiększamy wielkość bariery potencjału na złączu, co w teorii skutkuje brakiem przepływu prądu. W rzeczywistości, przy ujemnej polaryzacji płynie tylko minimalny prąd (prąd ciemny) związany z termiczną generacją nośników oraz rekombinacją nośników na złączu donor:akceptor [175]–[177]. Dla napięcia 0 V w ogniwie nie płynie prąd. Przykładając do ogniwa napięcie dodatnie, na początku nie płynie prąd, ponieważ przyłożona różnica potencjałów jest niższa niż bariera energetyczna ogniwa (wbudowana różnica potencjałów). Miejscem zmiany jest napięcie przewodzenia U_p , po którym następuje gwałtowny wzrost płynącego prądu (przyłożone napięcie U_p staje się równe z barierą energetyczną heterozłącza). Dla coraz wyższych napięć, powyżej napięcia przewodzenia prąd zaczyna wykładniczo rosnąć.

Po oświetleniu ogniwa krzywa J-V przesuwa się w stronę ujemnych wartości gęstości prądu proporcjonalnie do natężenia światła oświetlającego. Przesunięcie w stronę ujemnych wartości prądu wynika z ujemnego ładunku elektronów. Po oświetleniu ogniwo zaczyna generować fotoprąd wyrażony jako gęstość prądu zwarcia (J_{sc}), będące miejscem przecięcia się krzywej J-V z osią $V = 0$. Prąd J_{sc} odpowiada maksymalnemu prądowi generowanemu przez ogniwo. Analogicznie przecięcia krzywej J-V z osią $J = 0$ jest maksymalnym generowanym napięciem V_{oc} (napięciem obwodu otwartego). Aby ogniwo mogło zasilać urządzenia musi generować moc (iloczyn prądu i napięcia). W przypadku punktów J_{sc} i V_{oc} zawsze jeden z parametrów prądowych wynosi zero, a więc i moc wynosi zero. Ogniwo generuje moc wyłącznie w punkcie krzywej J-V pomiędzy punktami V_{oc} i J_{sc} (III. ćwiartka układu współrzędnych). Najwyższe moc generowane jest w punkcie mocy maksymalnej P_{max} odpowiadającym napięciu V_{mpp} i gęstości prądu J_{mpp} (mpp – ang. maximum power point). Punkt znajdujący się przez maksimum wykresu mocy w funkcji napięcia przedstawionego na rys. 2.6.1B. Warto zauważyć, że charakterystyka J-V na rys 2.4.1B jest odwrotnością klasycznie przedstawionej charakterystyki J-V z na rys 2.6.1A. Dla pomiarów ogniw słonecznych przyjęło się, aby dla charakterystyki J-V mnożyć prąd J razy -1 . Sprawia to, że generowany fotoprąd ma dodatnią wartość, co potem odpowiada dodatniej generowanej mocy oraz najbardziej interesująca część krzywej J-V znajduje się w I ćwiartce układu współrzędnych. W taki sposób

przedstawiane będą wszystkich pomiary elektryczne w części doświadczalnej rozprawy doktorskiej.

Generowany przez ogniwo prąd wyrazić można przez pole powierzchni jakie krzywa J-V zakreśla pomiędzy osiami prąd-napięcie. W szczególności moc maksymalna P_{max} odpowiada polu powierzchni prostokąta zaznaczonego na zielono na 2.6.1A. Widoczne jest, że pole to jest mniejsze niż fioletowy prostokąt opisany na maksymalnych parametrach elektrycznych V_{oc} i J_{sc} . Mniejsza powierzchnia prostokątów P_{max} wynika z nieidealności diody, którą wyraża się parametrem zwanym współczynnikiem wypełnienia (ang. fill factor), FF , opisanego wzorem:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \times 100\% \quad (2.6.2)$$

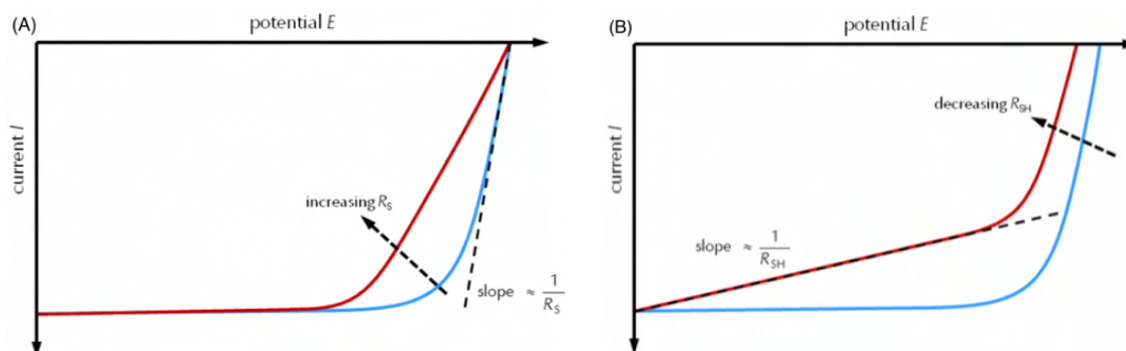
Wyraża się go w procentach i dla bardzo dobrych ogniw wynosi 70 - 80%. Współczynnik 100% oznaczałby prostokątny przebieg charakterystyki, co dla rzeczywistych urządzeń półprzewodnikowych jest niemożliwe. Współczynnik równy 25% linowej charakterystyce J-V pomiędzy punktami V_{oc} i J_{sc} , a jeszcze mniejszy współczynnik skutkuje charakterystyką wklęsłą. Na współczynnik wypełnienia wpływają głównie opory wewnętrzne ogniwa. Łatwo zauważyć, że im mniejsza wartość współczynnika wypełnienia dla danych wartości V_{oc} i J_{sc} , tym mniejsza generowana moc przez ogniwo.

Ostatecznie najważniejszym parametrem opisującym działanie ogniwa fotowoltaicznego jest jego wydajność przetwarzania mocy, PCE (ang. power conversion efficiency). Wydajność PCE ogniwa to iloraz generowanej mocy P_{max} i mocy promieniowania oświetlającego P_{in} wyrażony w procentach.

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} \times 100\% \quad (2.6.3)$$

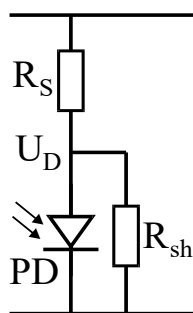
Teoretycznie ogniwo można oświetlić dowolnym promieniowaniem i wyliczyć wydajność. W celu porównywania wyników wydajności ogniw dla różnych układów i ośrodków badawczych przyjęło się stosować standard oświetlania AM1.5G. Do oświetlania w standardzie AM1.5G stosuje się symulator światła słonecznego, mający rozkład widmowy odpowiadający promieniowaniu słonecznemu oraz moc 1000 W/m^2 (patrz rozdział 2.1). Pomiar wykonany powinien być w standardowej temperaturze 25°C , ponieważ temperatura ogniwa wpływa na wydajność (im niższa tym wyższa wydajność). Maksymalna wydajność jedno-złączowych ogniw zarówno polimerowych jak i krzemowych wynosi około 20%. Pokazuje to, że ogniwa

słoneczne są urządzeniami raczej mało efektywnymi z racji wcześniej omówionego szeregu procesów strat energii.



Rys. 2.6.2 Schemat wpływu oporów wewnętrznych na charakterystykę I-V ogniw słonecznych po oświetleniu A) opór szeregowy R_s B) opór upływu R_{sh} [178]

Powyżej wspomniano, że na współczynnik wypełnienia, a tym samym nieidealność ogniwa fotowoltaicznego wpływają przede wszystkim opory wewnątrz. Na rys. 2.6.2 przedstawiono jak opory wewnątrz zmieniają kształt charakterystyki diodowej ogniwa. Oba opory (szeregowy R_s i upływu R_{sh}) można w pierwszym przybliżeniu wyznaczyć jako odwrotność współczynnika kierunkowego prostej dopasowanej do odpowiedniej części krzywej diodowej.



Rys. 2.6.3 Schemat zastępczy ogniwa fotowoltaicznego

Opisując formalnie przepływ prądu w ogniwie słonecznym wygodnie jest przedstawić schemat obwodu zastępczego ogniwa (rys. 2.6.3). Fotodioda PD połączona jest szeregowo z opornikiem R_s symulujący opór szeregowy oraz równolegle z opornikiem R_{sh} symulujący opór upływu. Idealna fotodioda oświetlona światłem generuje prąd I_{ph} i napięcie U_D . Część prądu jest tracona poprzez opór upływu, natomiast zewnętrzne napięcie jest obniżane przez opór szeregowy.

Opór szeregowy jest sumą wszystkich oporów ogniwa: warstwy aktywnej w tym ścieżek separacji faz donor:akceptor, warstw selektywnie przewodzących, elektrody oraz kontaktów. Dla idealnej diody opór szeregowy wynosiłby zero. Wszystkie warstwy natomiast przyczyniają się do oporu szeregowego ogniwa, który jest niezerowy i widoczny jest jako wypłaszczenie się charakterystyki w wysokich napięciach. Widoczne jest, że przyrost oporu szeregowego skutkuje zmniejszaniem pola powierzchni pod charakterystyką oraz zmniejsza wartości mocy maksymalnej, co przekłada się na niższą wydajność. Dla wysokich wartości oporów szeregowych zmniejszeniu ulega również gęstość prądu zwarcia J_{sc} . Wysokie opory szeregowe można obserwować dla: za grubej warstwy aktywnej i warstwy selektywnie przewodzących lub nieoptymalnej separacji faz donor:akceptor np. zbyt cienkich ścieżek. Wraz z starzeniem ogniw obserwuje się wzrost oporu szeregowego w skutek degradacji poszczególnych warstw ogniwa.

Opór upływu (opór bocznikujący) modelowany jest jako opór równoległy ogniwa i przedstawia się go jako prostą dopasowaną do krzywej J-V dla niskich dodatnich napięć. Opór upływu związany jest z obecnością defektów i niedoskonałości warstwy aktywnej, niepokrytymi częściami podłoża, wpływem efektów brzegowych oraz degradacją materiałów. Dla idealnej diody opór upływu jest nieskończony, co odpowiada całkowicie poziomej charakterystyce w okolicach punktu J_{sc} . Dla rzeczywistego ogniwa opór upływu maleje, mając skończoną wartość. Odpowiada to zwiększeniu pochylenia się krzywej J-V w obszarze punktu J_{sc} oraz wypłaszczenia się charakterystyki w okolicy punktu P_{max} . Widoczne jest, że spadek oporu upływu powoduje przede wszystkim silne zmniejszenia punktu mocy maksymalnej, co znacząco obniża wydajność. Opór upływu wpływa również na spadek napięcia obwodu otwartego.

Prąd I_C płynący przez ogniwo w funkcji przyłożonego napięcia V w takim układzie zastępczym ogniwa słonecznego można opisać równaniem:

$$I_C(V) = \frac{I_{ph} \left(\exp\left(\frac{-\Delta\Phi}{V_T}\right) * \left(\exp\left(\frac{V - I_C(V)R_s}{V_T}\right) - 1 \right) - 1 \right) R_{sh} + V}{R_s + R_{sh}}, \quad (2.6.4)$$

gdzie: $\Delta\Phi$ oznacza różnicę potencjałów wbudowaną w złącze, I_{ph} to generowany fotoprąd podczas oświetlania i $V_T = kT/q$ to napięcie termiczne [42], [165], [185]–[187]. Dopasowanie równania do danych prądowo-napięciowych z pomiarów oświetlonych ogniw pozwala na uzyskanie dokładniejszych wartości oporów wewnętrznych R_s i R_{sh} dla próbek o niskich współczynnikach wypełnienia lub z anomaliami w postaci S-shape'u.

Przypadkiem szczególnym charakterystyk J-V dla niepoprawnie działających ogniw jest S-shape, czyli wklęsłość charakterystyki w okolicach punktu $P_{\max}$ [179]–[184]. Powodów powstawania takiego efektu jest wiele: duże różnice w ruchliwości nośników materiału donorowe i akceptorowego, rekombinacja na powierzchni warstwy aktywnej i elektrody, niedopasowanie prac wyjścia elektrod lub ich niska selektywność (przyjmowanie zarówno elektronów i dziur przez jedną elektrodę), jednocześnie wysoki opór szeregowy i niski opór upływu ogniwa, nieoptymalna morfologia warstwy aktywnej, niepoprawne działanie warstw selektywnie przewodzących oraz degradacja. S-shape na charakterystyce J-V zmniejsza moc maksymalną, a więc i wydajność ogniwa. Obecność S-shape'u jest złożona i często wymaga bardzo szczególnych badań to ustalenia jej pochodzenia oraz sposobu zniwelowania.

Na początku rozdziału opisano mechanizmy strat energii w ogniwach polimerowych. Jedną z głównych przyczyn jest termalizacja elektronów wzbudzonych fotonami o energii wyższej niż przerwa energetyczna materiału aktywnego. Dla ogniw wielkość przerwy energetycznej jest kompromisem pomiędzy szeroką absorpcją i wysokim fotoprądem, a wysokim napięciem ogniwa. Im niższa przerwa energetyczna tym absorbowane część widma słonecznego o wyższej intensywności, natomiast więcej energii tracone jest podczas termalizacji elektronów. Analogicznie wysoka przerwa energetyczna oznacza wyższe napięcie, natomiast mniejszą absorpcję promieniowania słonecznego (niższy fotoprąd). Również wielkość różnicy poziomów energetycznych donora i akceptora jest kompromisem pomiędzy maksymalizacją napięcia, a efektywną separowaniem ekscytonów. Podobne zależności można powiązać z innymi cechami ogniwa i materiałów, z którychś są zbudowane i szukać najbardziej optymalnego ułożenia. Wydajność dla optymalnego ogniwa określa się jako limit Shockley'a-Queisser'a. Limit określa teoretyczną maksymalną wydajność jedno-złączowego ogniwa fotowoltaicznego uwzględniając straty energii dla danej przerwy energetycznej materiału aktywnego, w idealnych warunkach oraz standardowego oświetlenia słonecznego. Limit wydajności ogniw krzemowych wynosi 30%, natomiast dla ogniw jednozłączowych teoretyczna wydajność = 33,7%, dla najbardziej optymalnej przerwy energetycznej 1,4 eV [98]. Z czasem model został rozwinięty uwzględniając więcej mechanizmów utraty energii oraz zastępując uproszczone założenie oświetlania przez promieniowania ciała doskonale czarnego na dokładniejszy standard AM1.5G [99]–[101], [188], [189]. Obecnie ocenia się maksymalną sprawność ogniw krzemowych na 29 - 33% w zależności od modelu [99], [101], [188], [189], natomiast najwyższa dotychczas uzyskana wydajność to 26% [190]. Dla ogniw polimerowych dobór szerokości przerwy energetycznej i innych parametrów materiałów jest szeroki i limit wydajności określa się na 33% [101]. Do tej pory maksymalne wydajności ogniw

polimerowych z niefullerenowymi akceptorami to 19,3% [13], a obliczenia wskazują szanse na wydajności powyżej 20-25% [14]. Pokazuje to, że jest jeszcze teoretyczny zakres do dalszego zwiększania wydajności, oraz że polimerowe ogniwa mają szanse na porównywalne lub nawet wyższe sprawności w stosunku do ogniw krzemowych. Obliczenia limitu można również rozszerzyć na ogniwa tandemowe, które w przypadku ogniw polimerowych są zdecydowanie łatwiejsze i tańsze w masowej produkcji. Dla ogniw różnego typu przewidywana maksymalna sprawność ogniw tandemowych to okolice 45% lub nawet więcej [32], [189], [191], [192]. Dla trzy-złączowych ogniw polimerowych realną wydajność szacuje się na 30-35% [32].

2.7 Zjawiska fizyczne i chemiczne powodujące starzenie

Drugim najważniejszym aspektem badań polimerowych ogniw słonecznych, poza zwiększaniem wydajności, jest poprawa stabilności ogniw w czasie oraz przy ekspozycji na warunki zewnętrzne. Polimerowe ogniwa słoneczne są wrażliwe na tlen i parę wodną z powietrza. Istnieje wiele mechanizmów degradacji polimerowych ogniw słonecznych, w tym niepowiązanych z wpływem powietrza [193]–[200].

Głównym mechanizmem starzenia się ogniw polimerowych jest degradacja warstwy aktywnej ogniwa. Najczęściej wymieniany w literaturze mechanizm to reakcja materiału donorowego lub akceptorowego z tlenem z powietrza [193], [195], [199], [201]. Na reakcję bardziej podatny jest polimer (materiał donorowy), ale również akceptory wykazują ten sam mechanizm degradacji [195], [202]–[204]. Reakcja ta jest pobudzana światłem (foto-oksydacja), materiał półprzewodnikowy zostaje wzbudzony przez absorpcję światła tak samo jak podczas generowania fotoprądu, a następnie przekazuje energię molekułom tlenu z powietrza. Tak wbudzona molekula tlenu reaguje potem z półprzewodnikiem organicznym dołączając pojedynczy atom tlenu w miejsce atomu wodoru lub wiązania z węglem. Powoduje to degradację materiału, który traci swoje właściwości: absorpcji światła, ruchliwości nośników, poziomów HOMO/LUMO. W przypadku dołączenia tlenu w miejsce atomu węgla, cząsteczka rozpada się na mniejsze części. Dodatkowo może dochodzić również tworzenie naładowanych kompleksów półprzewodnika organicznego i dwuatomowego tlenu. Poza degradacją samych materiałów półprzewodnikowych, po przyłączeniu tlenu i pękaniu łańcuchów węglowych zdegradowany materiał zwiększa swoją objętość i powstają mikropęknięcia w cienkiej warstwie metalicznej elektrody. Na degradację warstwy aktywnej silnie wpływa również obecność resztek rozpuszczalników nieusuniętych po procesie nakładania. Zagadnienie to szeroko opisano w rozdziale 2.9. Materiały donorowe (polimery)

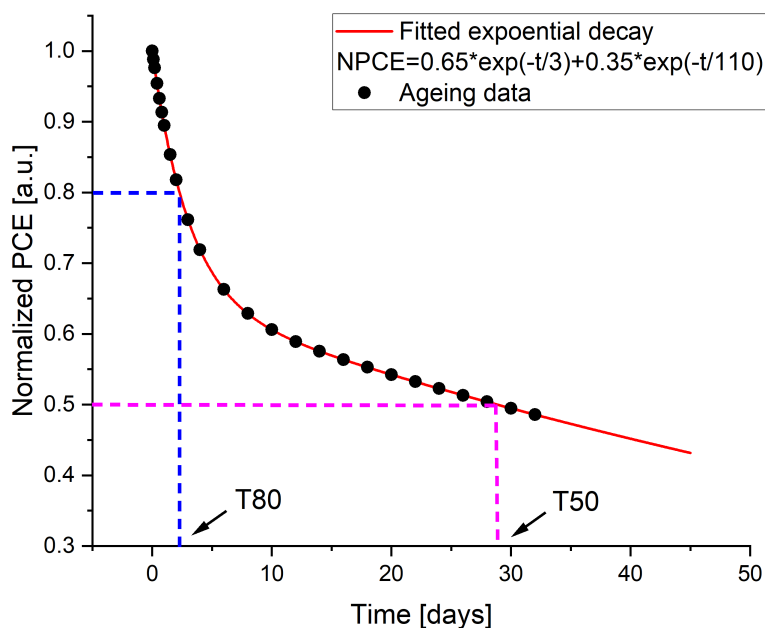
mogą również doświadczać wypalenia (ang. photo-bleaching lub light soaking) podczas bezpośredniej ekspozycji warstwy aktywnej nad światło ultrafioletowe, szczególnie podczas obecności tlenu z powietrza [194], [195], [199], [200], [205]–[208]. Podczas tego procesu dochodzi głównie do pękań podwójnych wiązań π między atomami węgla, a w ich miejsce może być dołączany atom tlenu. Wiązania π odpowiadają za absorpcję światła i wybudzenie ekscytonów w materiale. Ich przerywanie widoczne jest jako obniżanie się absorpcji, co oznacza mniejszy generowany fotoprąd przez ogniwo. Do tego dochodzi również wzrost oporu z racji zdegradowania części łańcuchów polimerowych. Na degradację indukowaną światłem UV wpływa też obecność dodatków do rozpuszczalnika [199]. Degradacja warstwy aktywnej może też wpływać na zmiany w separację faz donor:akceptor, co zmniejsza ilość separowanych ekscytonów oraz pogarsza transport już rozdzielonych nośników [193].

Jeśli obecna jest w konstrukcji ogniwa warstwa HTL PEDOT:PSS, może być rozpuszczana przez wilgoć z powietrza z powodu jej hydrofilowego charakteru [193], [198], [209]–[212]. Poza enkapsulacją, rozwiązaniem tego problemu jest zastępowanie warstwy PEDOT:PSS innymi warstwami np. PANI lub nieorganicznymi warstwami selektywnie przewodzącymi (MoO_3). Kwaśny odczyn warstwy PEDOT:PSS powoduje również trawienie elektrody ITO, z której jony indu zaczynają dyfundować do warstwy aktywnej [193], [213]–[217]. Degradacja warstwy ITO przyczynia się do dużego wzrostu oporu szeregowego, co obniża wydajność ogniwa. Z tego powodu w ogniwach odwróconych unika się warstwy PEDOT:PSS, natomiast warstwy ETL ZnO i TiO_x również wykazują degradację przy kontakcie z powietrzem i podczas oświetlania [193].

Degradacji może podlegać również metaliczna elektroda, najczęściej wykonana z glinu [193]–[197], [199], [218], [219]. Elektroda może wchodzić w reakcję z tlenem tworząc gorzej przewodzące tlenki, możliwa jest też reakcja z warstwą aktywną tworząc wiązania węgiel-glin. Największy wpływ na degradację mają reakcje na powierzchni między warstwą aktywną i elektrodą. W pracy [M10] pokazano, że dodatkowo warstwa indu pomiędzy elektrodą Al i warstwą aktywną spowalnia degradację, prawdopodobnie przez tworzenie ograniczenia reakcji glinu z półprzewodnikami organicznymi.

Najbardziej istotną metodą wydłużania stabilności polimerowych ogniw słonecznych jest ochrona ich przed czynnikami zewnętrznymi, czyli enkapsulacja. Enkapsulacja zabezpiecza wszystkie organiczne i nieorganiczne warstwy ogniwa przed kontaktem z powietrzem oraz dodatkowo może stanowić barierę dla wypalającego promieniowania UV. Ogniwa organiczne nie są wyjątkiem, ponieważ nieorganiczne ogniwa krzemowe mimo wyższej stabilności krzemu w stosunku do związków organicznych również wymagają zabezpieczenia przed warunkami zewnętrznymi. Istnieje wiele metod enkapsulacji, które

znacząco zwiększają stabilność ogniów [220]–[224]. W moich badaniach do enkapsulacji stosowana była metoda używająca szkła nakrywkowego i utwardzanej światłem UV żywicy. Technika ta idealnie sprawdza się próbkach laboratoryjnych, które w celu pomiarów degradacji przechowywane były na powietrzu przy pokojowej temperaturze i wilgotności. W przypadku badanych próbek w rozprawie doktorskiej konstrukcja ogniwa chroni warstwy organiczne przed promieniowaniem UV (światło do ogniwa przechodzi przez szklane podłoże), a enkapsulacja zabezpiecza próbkę przed powietrzem.



Rys. 2.7.1 Przykładowy wykres starzenia ogniwa z dopasowanym zanikiem wykładniczym i zaznaczonymi charakterystycznymi czasami degradacji T80 i T50

Proces degradacji ogniów badany jest między innymi przez pomiary elektryczne ogniów w zaplanowanych odstępach czasowych. Z każdego pomiaru charakterystyki J-V wyznacza się wydajność i inne parametry elektryczne. Następnie można przedstawić zmianę parametrów elektrycznych w czasie. Badane próbki najczęściej różnią się wydajnością początkową (PCE w pierwszym dniu), więc wyniki normuje się do wydajności początkowej (NPCE), tak że wykresy zaczynają się od punktu $NPCE(t=0) = 1$. Dzięki temu można porównywać tempo degradacji w próbkach o różnych wydajnościach. Na rysunku 2.7.1 przedstawiono przykładowy wykres unormowanej wydajności ogniwa w czasie z dopasowaną funkcją zaniku wykładniczego. Najczęściej stosowany model zaniku to suma dwóch zaników wykładniczych z różnymi charakterystycznymi czasami zaniku τ_1 i τ_2 i dwoma amplitudami A i B [193], [201], [225], [226], [M7], [M11], [M13]:

$$NPCE(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (2.7.1)$$

Dwa czasy degradacji opisują dwa mechanizmy degradacji w ogniwie, szybki τ_1 , który następuje najczęściej w pierwszych kilku dniach oraz długi τ_2 , trwający nawet tysiące dni. Amplitudy natomiast opisują siłę degradacji każdego z procesów. Dopasowany model można też ekstrapolować dla dalszych czasów niż zmierzone, aby przewidzieć degradację ogniw w przyszłości. Na wykresie przedstawiono również sposób odczytu najczęściej wyznaczanych czasów degradacji T80 i T50, Czas degradacji np. T80 to czas po jakim ogniwo osiągnie 80% wydajności początkowej. Czasy degradacji są wygodną wartością do określania tempa degradacji ogniw. Czas T80 związany jest głównie ze stabilnymi próbkami lub ogniwami produkowanymi komercyjnie. Czas T50 wyznacza się dla mniej stabilnych próbek laboratoryjnych ogniw słonecznych. Do wzoru na zanik wydajności czasami dodaje się stałą wartość PCE_∞ określającą ustabilizowanie się wydajności na stałym poziomie dla długich czasów. Istnieje druga konwencja przypisywania czasu T80 nie uwzględniając początkowej szybkiej degradacji (ang. burn-in) [227], [228], natomiast nie była stosowana w niniejszej rozprawie doktorskiej.

Pomiary degradacji można prowadzić dla różnych warunków [227]: obecności lub braku enkapsulacji, różnych temperaturach pracy [119], [229]–[231], intensywności lub długości oświetlenia [230] oraz wilgotności powietrza [119]. Najbardziej zaawansowane pomiary starzeniowe opierają się na technice śledzenia punktu mocy maksymalnej (ang. MPP tracking) wykonujących pomiary w trybie ciągłym [24], [119], [232]. Szeroko stosowane są też komory klimatyczne, symulujące warunki atmosferyczne pracy ogniw [227], [228]. Często wykonywane są badania przyspieszone, przy wyższych natężeniach oświetlenia, temperaturach albo wilgotnościach, aby w krótkim czasie symulować lata pracy ogniw w warunkach zewnętrznych [227], [228].

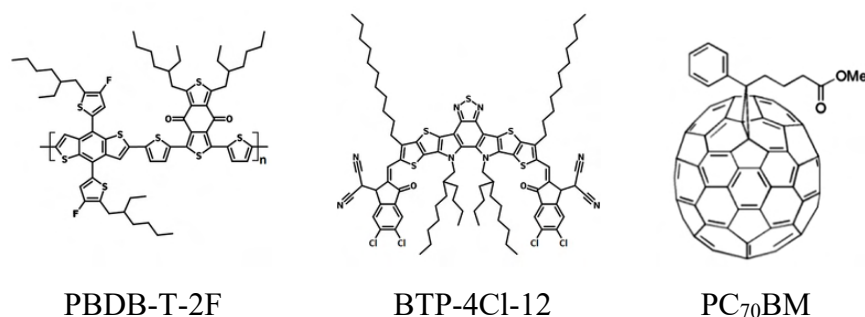
Ogniwa polimerowe wykazują przyspieszoną degradację dla próbek bez enkapsulacji przechowywanych na powietrzu, natomiast po enkapsulacji są o rzędy wielkości bardziej stabilne [233]. Dlatego dalszy opis zostanie poświęcony stabilności ogniw zaenkapsulowanych, jakie były badane w części doświadczalnej. W warstwie aktywnej za większość degradacji odpowiedzialny jest materiał donorowy, przy czym rodzaje użytego polimeru ma niewielki wpływ. Akceptory wykazują większą stabilność, zarówno pochodne fullerenowe, jak i niefullerenowe akceptory [234]. Degradacja silnie zależy od warunków przechowywania i pracy ogniw. Dla polimerowych ogniw słonecznych podczas przechowywania w ciemności w warunkach pokojowych (ang. shelf-life), czas degradacji T80 wynosi dla zoptymalizowanej próbki nawet ponad 2000 dni (dokładnie 6.4 roku) dla ogniw z niefullerenowym akceptorem

Y6 [24]. Typowe wartości to natomiast około 500 dni (1,3 roku) [24]. Po wystawieniu próbek na warunki zewnętrzne czas ten skraca się do około 40-80 dni. Dla ogniw z fullerenowym akceptorem PC₇₀BM literaturowe dane są bardzo podobne: T₈₀ shelf-life około 450 dni oraz około T₈₀ = 22 dni dla ogniw przechowywanych na powietrzu. W rozprawie doktorskiej badane były tylko czasy shelf-life dla zaenkapsulowanych ogniw. Dla najlepszej próbki PTB7-Th:PC₇₀BM (rozdział 4.2) zanotowano czas degradacji T₈₀ na poziomie 1200 dni (3.3 lat), czyli bardzo porównywalny z wynikami literaturowymi.

2.8 Trójskładnikowa warstwa potrójna

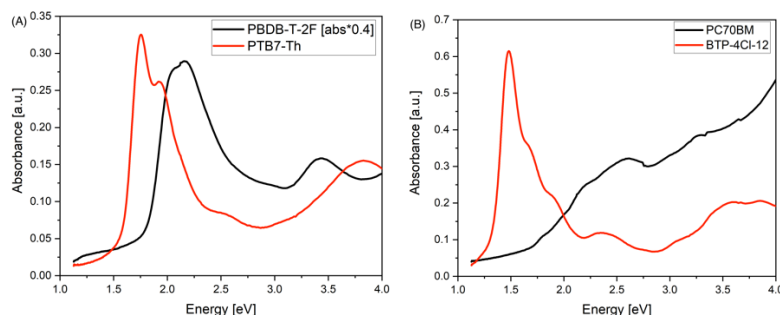
Jednym z problemów limitujących sprawność polimerowych ogniw słonecznych jest zakres absorpcji półprzewodnikowych związków organicznych. Odkrywane i projektowane są nowe materiały donorowe i akceptorowe o maksimum absorpcji dopasowanym do maksimum światła słonecznego, jednak dwa materiały nie mogą pokryć całego zakresu promieniowania słonecznego, w porównaniu do ogniw fotowoltaicznych nieorganicznych, absorbujących całe promieniowanie o energii wyższej, niż przerwa energetyczna np. krzemowe ogniwa [235]. Jednym z takich przykładów jest pojawienie się niefullerenowych akceptorów np. BTP-4Cl-12, których zadaniem jest absorpcja w niskich energiach (podczerwieni i czerwieni), jednak tracą wtedy część światła w wysokich energiach, absorbowana przez pochodne fullerenowe C₇₀ [236], [237].

Częściowym rozwiązaniem jest zastosowanie ogniw trójskładnikowych, które w ostatnich latach są usilnie badane. Proponowane są dwie możliwości: stosowanie dwóch materiałów donorowych i jednego akceptora [238]–[242] oraz stosowanie dwóch akceptorów i jednego donora [119], [243]–[248].

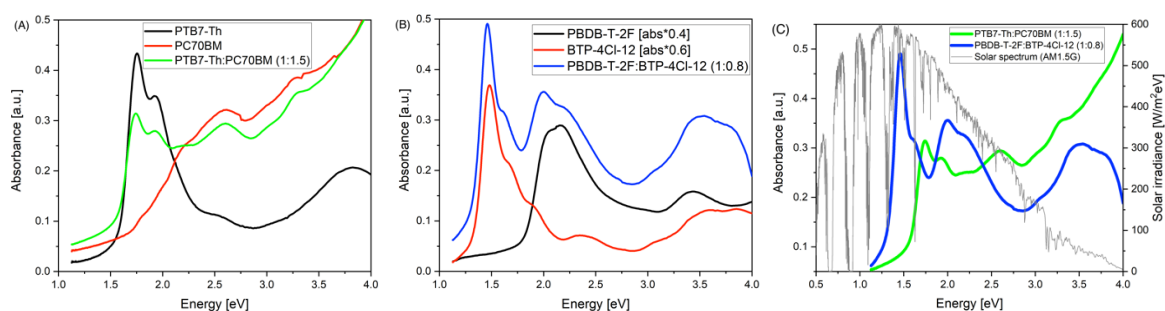


Rys. 2.8.1 Wzory strukturalne półprzewodników organicznych użytych w trójskładnikowej warstwie aktywnej (materiał donorowy: PBDB-T-2F, materiały akceptorowe: BTP-4Cl-12 i PC₇₀BM)

Trzeba jednak zaznaczyć, że dodawanie trzeciego materiału musi wiązać się z odejmowaniem drugiego, ponieważ nie można zbyt zwiększać grubości warstwy aktywnej, bo zbyt zwiększyłoby to opór szeregowy ogniwa. W niniejszej pracy zdecydowałem się na przeprowadzenie badań jednego materiału donorowego i dwóch akceptorów.



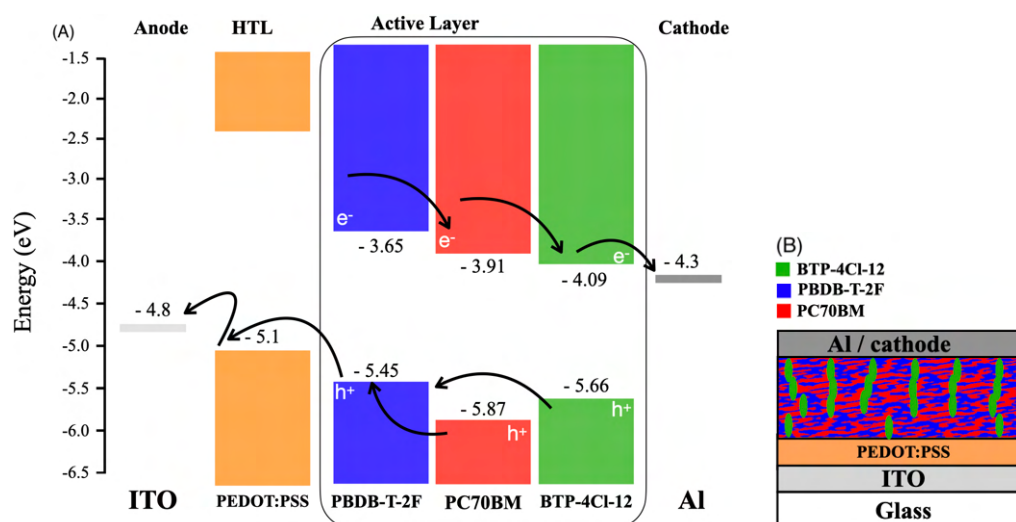
Rys. 2.8.2 Widma absorpcji cienkich warstw czystych półprzewodników A) materiały donorowe (polimery) PBDB-T-2F i PTB7-Th, B) materiały akceptorowe PC₇₀BM i BTP-4Cl-12



Rys. 2.8.3 Widma absorpcji cienkich warstw półprzewodników organicznych oraz ich mieszanin tworzących dwuskładnikową warstwę aktywną donor:akceptor: A) PTB7-Th:PC₇₀BM, B) PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12, C) obie warstwy aktywne porównane z widmem promieniowania słonecznego.

Wybierając właściwą kombinację donorów i akceptorów do trójskładnikowej warstwy aktywnej przeanalizowano widma absorpcji czystych półprzewodników organicznych (rys. 2.8.2). Materiały donorowe nie różnią się diametralnie widmami i kształt jest podobny tylko są przesunięte w energii. Dodatkowo PTB7-Th nakładałoby się na obszar spektralny zarówno PBDB-T-2F, jak i akceptora BTP-4Cl-12. Wybrano PBDB-T-2F jako materiał donorowy oraz PC₇₀BM i BTP-4Cl-12 jako akceptory do trójskładnikowej warstwy aktywnej. Oba akceptory PC₇₀BM i BTP-4Cl-12 uzupełniają się widmem absorpcji. Na rys. 2.8.3 przedstawiono widma absorpcji wcześniej stosowanych dwuskładnikowych warstw aktywnych. Dobrze widoczne jest na rys. 2.8.3C z obiema warstwami dwuskładnikowymi porównanymi z widmem słonecznym, że BTP-4Cl-12 uzupełnia się PC₇₀BM, gdzie niefullerenowy akceptor absorbuje głównie w niskich energiach 1,3 - 2,0 eV, gdzie promieniowanie słoneczne jest dość wysokie, a pochodna fullernowa C₇₀ absorbuje w wysokich energiach powyżej 2,4 eV, gdzie kończy się efektywny

zakres absorpcji PBDB-T-2F. Zauważając komplementarne widma absorpcji zdecydowałem się na badania trójskładnikowej warstwy aktywnej PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM). BTP-4Cl-12 jest lepszym absorberem generującym większy fotoprąd i pracuje w zakresie spektralnym o wyższym natężeniu oraz nie nakłada się spektralnie na resztę materiałów. Drugi akceptor, PC₇₀BM za to stanowiłby dodatek zwiększający absorpcję w wysokich energiach, gdzie kończy się pasmo absorpcji donora PBDB-T-2F.



Rys. 2.8.4 A) Schemat poziomów energetycznych i przepływu wygenerowanych nośników w trójskładnikowych ogniwach PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) w konfiguracji prostej
B) Schemat warstwowy ogniwa z trójskładnikową warstwą aktywną. Wartości energii poziomów HOMO i LUMO uzyskano z literatury: PBDB-T-2F [249], BTP-4Cl-12 [237], PC₇₀BM [141].

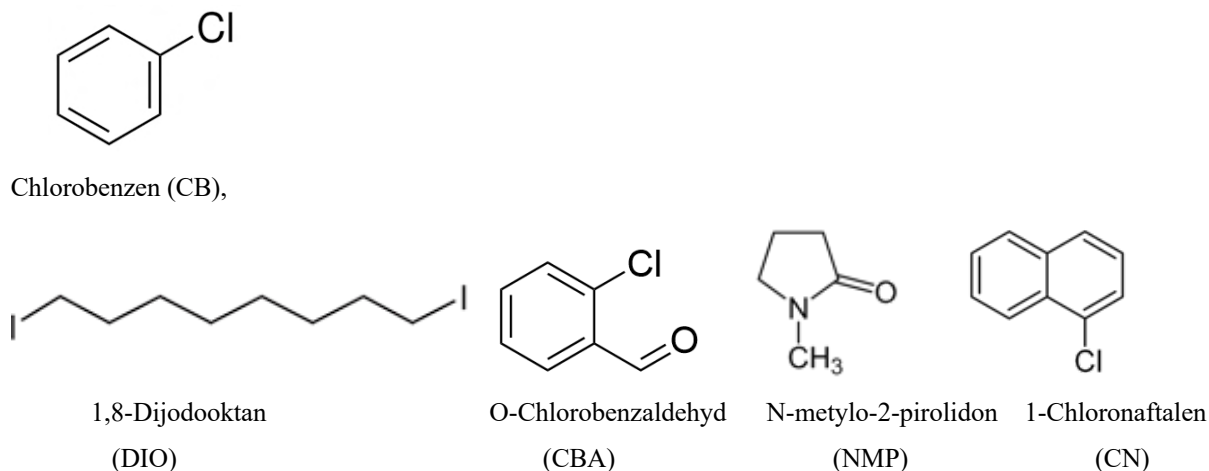
Poza uzupełniającymi się widmami absorpcji dwóch akceptorów, drugim ważnym czynnikiem w projektowaniu trójskładnikowej warstwy aktywnej jest wzajemne położenie poziomów energetycznych HOMO/LUMO donora i akceptorów. Na rys 2.8.4 przedstawiono schemat ułożenia poziomów energetycznych i przepływu nośników w ogniwie PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) w konfiguracji prostej. Aby efektywnie rozdzielać ekscytyrony musi istnieć różnica energetyczna między poziomami LUMO donora i akceptorów (większa energia dla akceptorów). Różnica ta też nie może być zbyt duża, ponieważ jest głównym czynnikiem obniżającym napięcie w ogniwach [170]–[174]. W badanej konfiguracji różnica poziomów jest optymalna zarówno dla PC₇₀BM, jak i BTP-4Cl-12 (wcześniej używanego w ogniwach dwuskładnikowych z donorem PBDB-T-2F). W tej konfiguracji warstwy potrójnej, istnieje dodatkowy zysk, gdyż elektrony mogą przepływać z PC₇₀BM do BTP-4Cl-12, a więc w wielu miejscach BTP-4Cl-12 nie musi mieć bezpośrednio kontaktu z katodą Al, a transport

elektronów teoretycznie przebiegać będzie przez ścieżki PC₇₀BM. Zablokowany jest jednak transport elektronów z BTP-4Cl-12 do PC₇₀BM. Również dla dziur istnieje korzyść energetyczna przy przepływanie z obu akceptorów do donora oraz z PC₇₀BM do BTP-4Cl-12, czyli tak samo jak w przypadku elektronów. Wskazuje to, że mogą istnieć domeny PC₇₀BM, które będą otoczone całkowicie przez BTP-4Cl-12 i nadal elektrony będą mogły przepływać. W przeciwnym przypadku, elektrony nie będą odbierane z BTP-4Cl-12, dlatego również wydaje się, że ogniwa z dużą ilością BTP-4Cl-12 i małym dodatkiem PC₇₀BM mają największe szanse na wysokie sprawności. Poza dodatkowym akceptorem, konfiguracja prosta ogniwa się nie zmienia i dziury na poziomach HOMO ze wszystkich materiałów mogą przepływać do PEDOT:PSS, a ponad to warstwa PEDOT:PSS chroni anodę ITO przed rekombinacją elektronów, które mogłyby napływać z poziomów LUMO donora i akceptorów.

Obecność dwóch akceptorów wymaga również omówienia ich wpływu na napięcie obwodu otwartego ogniwa. Największe spadki napięcia w ogniwie mają miejsce przy przechodzeniu elektronów z poziomu LUMO donora do LUMO akceptorów oraz dziur z HOMO akceptorów do HOMO donora, dlatego teoretyczne napięcie obwodu otwartego jest proporcjonalne do różnic poziomów energetycznych HOMO donora i LUMO akceptora (dla ogniw dwuskładnikowych – wzór 2.6.1). Łatwo obliczyć, że dla ogniw PBDB-T-2F:PC₇₀BM napięcie obwodu otwartego powinno być wyższe (różnica poziomów 1,54 eV), niż dla ogniw PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 (różnica poziomów 1,36 eV). Od tej wartości można odjąć doświadczalny spadek napięcia 0,55 V, co daje napięcie Voc 0,81 V i 0,99 V odpowiednio dla PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 i PBDB-T-2F:PC₇₀BM. W przypadku ogniw trójskładnikowych napięcie powinno zależeć od ilościowej dominacji jednego z akceptorów.

Rozważając optymalne proporcje akceptorów w trójskładnikowej warstwie aktywnej wydaje się, że największe szanse daje układ z przewagą ilościową jednego z akceptorów i drobnym dodatkiem drugiego akceptora. W przypadku podobnych ilości obu akceptorów istnieje ryzyko zbyt małych ścieżek i domen każdego z akceptów, co oznacza nieoptymalną separację faz donor-akceptor. Mogą istnieć obszary, z których nośniki nie będą mogły się wydostać (szczególnie zamknięte obszary BTP-4Cl-12). Będzie to zmniejszać separację ekscytonów, co obniża generowany prąd oraz utrudniać transport nośników do odpowiednich elektrod, co z kolei pogarsza znacząco współczynnik wypełnienia. Oba czynniki: prąd zwarcia J_{sc} i współczynnik wypełnienia FF mają decydujący wpływ na końcową sprawność ogniw.

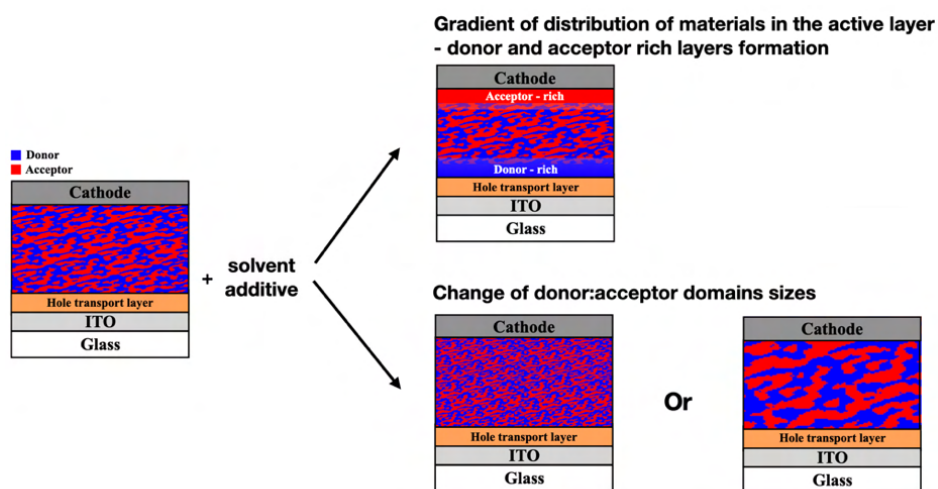
2.9 Dodatki do rozpuszczalnika – separacja faz donor:akceptor



Rys. 2.9.1 Wzory strukturalne rozpuszczalników organicznych stosowanych jako główny rozpuszczalnik warstwy aktywnej (CB) oraz dodatków do rozpuszczalnika (DIO, CBA, NMP i CN)

Podczas wytwarzania samoorganizującej się warstwy aktywnej w formie objętościowego heterozłącza, niezwykle ważne są dodatki do rozpuszczalnika warstwy aktywnej. Dodatki stanowią mały procent rozpuszczalnika warstwy aktywnej. Rozpuszczalnik główny warstwy aktywnej wybiera się pod względem wielu kryteriów. Głównym jest konieczność dobrej rozpuszczalności składników warstwy aktywnej, czyli polimeru (donora) i materiałów akceptorowych oraz żeby nie wchodził z nimi w reakcję. Inne kryteria mają bardziej naturę techniczną, między innymi: odpowiednia prędkość parowania, aby rozpuszczalnik odparowywał podczas spincoatingu, optymalna temperatura wrzenia, aby usnąć resztki rozpuszczalnika podczas wygrzewania warstwy lub lepkość rozpuszczalnika. Tempo odparowywania rozpuszczalnika wpływa również na grubości warstw, jakie uzyskuje się przy danych prędkościach obrotowych podczas spincoatingu. W moich badaniach używany był najczęściej chlorobenzen, który dobrze spełnia wszelkie kryteria. Dodatki do rozpuszczalnika mają natomiast zadanie wpłynąć na formowanie się osobnych faz materiałów w warstwie aktywnej, tworząc bardziej optymalne ścieżki donora i akceptora. W przypadku dodatków do rozpuszczalnika rozpuszczalność poszczególnych składników jest zwykle selektywna, co będzie omówione później. Jedną z najważniejszych wymagań jest dobra mieszalność z rozpuszczalnikiem głównym, aby w roztworze nie tworzyły się fazy dwóch rozpuszczalników. Dodatki dodawane są w ilościach maksymalnie 5%, więc mieszalność dotyczy tylko małych stężeń. Kolejnym wymaganiem jest, tak jak dla rozpuszczalnika głównego, odpowiednia niska temperatura wrzenia, aby można było usnąć resztki dodatku podczas wygrzewania po

spincoatingu. W moich badaniach sprawdzany był wpływ 4 różnych dodatków do rozpuszczalnika (DIO, CBA, NMP i NM), których wzory strukturalne umieszczone zostały na rys. 2.9.1.



Rys. 2.9.2 Schemat mechanizmów wpływu dodatków do rozpuszczalnika warstwy aktywnej na morfologię separacji faz donor:akceptor.

Sam rozpuszczalnik główny warstwy aktywne porządkuje domeny i tworzy objętościowe heterozłącze [83], [250], [251]. Natomiast dodatki do rozpuszczalnika mają za zadanie zoptymalizować rozmiary domen [250], [252], [253]. Szczególnie pozytywny wpływ notowany jest dla dodatku DIO w przypadku warstwy aktywnej PTB7-Th:PC₇₀BM [83], [89], [134], [251], [254] oraz dodatku CN dla warstw z akceptorami niefullerenowymi [92], [255]–[262]. Rodzaj dodatków oraz ich zawartość można łatwo kontrolować i zmieniać w zależności od potrzeb, natomiast sam główny rozpuszczalnik można tylko zmienić na inny, co wiąże się z koniecznością ponownej optymalizacji procedury nakładania warstwy aktywne. Zmiana wielkości domen polimer:akceptor jest niezwykle ważna, jednak nie była ona obiektem moich badań i mierzony był wyłącznie gradient materiałów (mechanizm 2) metodą XPS. Rozmiary domen najczęściej badane są techniką AFM wykorzystując obraz przesunięcia fazowego [250], [252], [263], [M13]. Możliwe jest również obrazowanie separacji faz donor:akceptor transmisyjną mikroskopią elektronową [250], [263]–[265], jednak półprzewodnikowe związki organiczne mają bardzo podobny kontrast w pomiarach mikroskopii elektronowej, ponadto aby uzyskać duże powiększenie potrzebna jest wysoka energia elektronów, co zwykle powoduje wypalanie badanego obszaru warstwy aktywnej (związki organiczne ulegają rozkładowi przy niskich temperaturach nawet bez tlenu np. 325°C stopni dla PTB7-Th [266]).

Innym efektem wprowadzanym przez dodatki jest zmiana rozłożenia materiałów w trakcie zestalania się warstwy aktywnej, tak że powstaje gradient dystrybucji materiałów donorowych

i akceptorowych. Gradient nosi nazwę pionowej separacji faz (vertical phase separation) [136], [267]–[270]. W przypadku ogniw w konfiguracji prostej korzystne jest, aby przy metalicznej katodzie znajdowało się więcej materiału akceptorowego (źródła elektronów), natomiast przy anodzie ITO - więcej materiału donorowego (źródła dziur). Gradient tworzony jest przez selektywną rozpuszczalność, dodatki do rozpuszczalnika rozpuszczają dobrze materiał akceptorowy, natomiast materiał donorowy rozpuszczają słabo albo wcale [271]–[273]. Następnie podczas spincoatingu, dodatek do rozpuszczalnika odparowuje później niż rozpuszczalnik główny, ponieważ ma wyższą temperaturę parowania. Nieodparowany dodatek zabiera ze sobą dobrze rozpuszczalny akceptor osadzając go więcej w okolicy górnej powierzchni, natomiast dolna powierzchnia zostaje pozbawiona akceptora, czyli bogata w materiał donorowy. Wartości rozpuszczalności dla badanych dodatków rozpuszczalnika przedstawiono w tabeli 2.9.2 i widoczne jest, że dodatki dobrze rozpuszczają materiały akceptorowe, natomiast bardzo słabo rozpuszczają materiał donorowy. W skrajnych przypadkach działania dodatków na granicach warstwy aktywnej powstają osobne warstwy bogate głównie tylko w jeden rodzaj materiału: przy anodzie warstwa bogata w materiał donorowy, a przy katodzie warstwa bogata w materiały akceptorowe (w przypadku trójskładnikowej warstwy aktywnej) [274], [275]. Warstwy bogate tylko w jeden typ materiału działają w takim przypadku, jak dodatkowe warstwy selektywnie przewodzące, blokując nośniki, odpowiednio dziury i elektrony, w elektrodach anodzie i katodzie. Sam gradient rozłożenia materiałów, bez formowania się zewnętrznych warstw jednego z materiałów, znacząco usprawnia transport nośników do elektrod, co przekłada się na wzrost wydajności ogniw. Gradient może być też wytwarzany przez wygrzewanie warstwy aktywnej [267].

Dla obu mechanizmów poprawy morfologii warstwy aktywnej notuje się wzrost wydajności ogniw. Jednym z badanych parametrów są ruchliwości elektronów i dziur zarówno w czystych materiałach, jak i mieszaninach donor:akceptor w warstwach aktywnych. W pomiarach dla mieszanin notowany był wzrost ruchliwości nośników wraz z obserwowanym wzrostem wydajności ogniw oraz poprawą separacji faz donor:akceptor po zastosowaniu dodatku do rozpuszczalnika [89], [255], [257], [259], [261], [276]–[280].

W moich badaniach sprawdzany był właśnie wpływ dodatków do rozpuszczalnika na gradient dystrybucji materiałów donorowych i akceptorowych wzdłuż grubości warstwy aktywnej. Wykonane zostały próbki z różnymi dodatkami do rozpuszczalnika i zbadano wpływ na wydajność, degradację ogniw, widma zewnętrznej wydajności kwantowej oraz właściwości absorpcyjne warstwy aktywnej. Wyniki zestawiono z analizą XPS składu górnej i dolnej powierzchni warstwy aktywnej, wyznaczając zawartość materiałów donorowego i

akceptowych na obu powierzchniach. W badaniach zastosowano trójskładnikową warstwę aktywną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC70BM) 1:(0,8:1). Jest to o tyle istotne, że istnieje mało literaturowych danych na temat wpływu dodatków do rozpuszczalnika na separację faz warstwy aktywnej zawierającej dwa różne akceptory [247].

Tabela 2.9.1 Temperatury parowania rozpuszczalnika głównego i dodatków do rozpuszczalnika

Rozpuszczalnik	Temperatura parowania	Ciśnienie par nasyconych w 25°C
1-chlorobenzen	132°C [250], [252]	12-16 mbar [281]
DIO	332°C [250], [252]	0,00037 mbar [282], [283]
CBA	212°C [250], [284]	0,27 mbar [283]
NMP	202°C [252]	0,4 mbar [283]
CN	263°C [252]	0,02 mabr [285]

Badane dodatki do rozpuszczalnika (DIO, CBA, NMP, CN) można podzielić w zależności od struktury chemicznej na związki aromatyczne (CBA i CN) i niearomatyczne (DIO i NMP) [294], jednak to nie ma znaczącego wpływu na ich działanie. Dużo ważniejsza jest druga kategoria podziałów w zależności od tego, czy zawierają wysoce elektroujemny atom halogenowy (chlor lub jod). DIO, CN i CBA zawierają taki atom. Z badanych dodatków tylko NMP nie zawiera chloru lub jodu. Rozpuszczalniki z halogenowymi atomami, które pozostaną w warstwie aktywnej mogą przyczyniać się do przyspieszonej degradacji. Dodatkowo planując wytwarzanie organicznych ogniw słonecznych na skalę przemysłową należy pozbyć się halogenowych rozpuszczalników z procedury wytwarzania, z racji negatywnego wpływu na środowisko [281], [294]–[297].

Tabela 2.9.2 Rozpuszczalność komponentów warstwy aktywnej przez badane rozpuszczalniki

Rozpuszczalnik	Rozpuszczalność materiału donorowego PTB7 [mg/ml]	Rozpuszczalność materiału donorowego PBDB-T-2F [mg/ml]	Rozpuszczalność akceptora PC₇₀BM [mg/ml]	Rozpuszczalność akceptora BTP-4Cl-12 [mg/ml]
1-Chlorobenzen (CB)	31 (PTB7-Th) [286]	Brak dokładnych danych Prawdopodobnie >20 [typowe używane max stężenia]	70 [104]	40 (Y6) w chloroformie [287], [288] Brak danych dla CB
DIO	0,007 (PTB7) [289]	Brak danych	21.7 [290]	Brak danych
CBA	~2.0 (PTB7) [264]	Brak danych	> 200 [264]	Brak danych
NMP	< 0,1 (PTB7) [291], [292]	Brak danych	> 21.0 [292]	Brak danych
CN	>10 (PTB7) [293]	< 3.0 (PBDB-T-2F) [262]	16.3 [290]	~10 (Y6) [262]

Bardzo ważną kwestią w przypadku doboru dodatku do rozpuszczalnika jest jego temperatura parowania. Literaturowe temperatury parowania umieszczone zostały w tabeli 2.9.1. Dla głównego rozpuszczalnika, chlorobenzenu temperatura parowania wynosi 132°C, więc nie ma problemu z jego usunięciem podczas wygrzewania warstwy aktywnej w 120 - 150°C. Temperatury parowania dodatków do rozpuszczalnika są znacząco wyższe, co sprawia, że ich resztki mogą pozostawać w warstwie aktywnej, nawet po wygrzewaniu, i przyczyniać się do przyspieszonej degradacji ogniw. W tabeli 2.9.1 umieszczono również wartości ciśnienia par nasyconych w temperaturze pokojowej, dla wszystkich rozpuszczalników. Im większe ciśnienie par nasyconych, tym szybciej rozpuszczalnik odparowuje w temperaturze pokojowej, więc łatwiej jest pozbyć się go z warstwy aktywnej wygrzewaniem lub suszeniem przy obniżonym ciśnieniu. Widoczne jest, że chlorobenzen ma największą tendencję do odparowywania, natomiast dodatki do rozpuszczalnika znacznie niższą (minimum 2 rzędy wielkości mniejsze ciśnienie par nasyconych).

Jednym z najstarszych i kiedyś najczęściej stosowanym dodatków do rozpuszczalnika jest 1,8-diiodooktan (DIO). Ze względu na jego wady prowadzone są badania nad zastąpieniem go innym dodatkiem. Stosowanie DIO rozpoczęło się dla pierwszego typu ogniw z akceptorem fullerenowym, na początku P3HT:PC₆₀BM [298] – [300], a następnie dla PTB7:PC₇₀BM i PTB7-Th:PC₇₀BM [89], [135], [276], [289], [293], [301]. Notowane była zarówno poprawa wielkości domen polimer fulleren, jak i powstawanie gradientu materiału (bogate w PC₇₀BM obszary przy katodzie) [293], [301]–[305], [M2]. DIO przyczynia się do powstawania gradientu materiałów, ponieważ znakomicie rozpuszcza pochodne fullerenowe, jednak nie rozpuszcza polimeru. Podczas spincoatingu, a następnie wygrzewania zabiera ze sobą akceptor fullerenowy, gdy DIO zaczyna odprawować osadza go na górnej powierzchni, natomiast dolną powierzchnię pozostawia pozbawianą akceptora fullerenowego, czyli bogatą w materiał donorowy. Dodatkowo DIO zwiększa również ruchliwość dziur w donorze i elektronów w akceptorze [89], [276], [277], [306]. W przypadku akceptorów niefullerenowych kilka prac pokazało pozytywny wpływ DIO, zwykle dla małych zawartości około 0,5% [277], [307]–[310]. Istnieją też przesłanki o poprawie morfologii przez DIO w trójskładnikowych warstwach aktywnych polimer: Y6:PC₇₀BM zawierającej oba typy akceptorów [248]. Pomimo bardzo pozytywnego wpływu na wydajność ogniw, DIO znacząco przyczyniało się do szybkiej degradacji ogniw [305], [311]–[315]. Z racji wysokiej temperatury parowania (332°C) i bardzo niskiego ciśnienia par nasyconych w temperaturze pokojowej, pozostaje w warstwie aktywnej po wygrzewaniu. Znany też jest efekt przyspieszania degradacji ogniwa zawierającego resztki DIO po wystawieniu na światło słoneczne [206], [313], [316]. Światło słoneczne, głównie o wysokiej energii, wzbudza molekułę DIO, która rozpada się do dwóch wolnych rodników

(atomu jodu oraz rodnika 1-jodooktanu) [313]. Wolne rodniki, w szczególności jod, reaguje z związkami organicznymi warstwy aktywnej degradując je. Częściowy efekt daje opłukanie warstwy aktywnej metanolem, co usuwa pewną ilość DIO z warstwy aktywnej poprawiając stabilność [206], [299]. Proces taki testowałem i stosowałem w przypadku moich badań. Jako że istnieje dużo literaturowych badań na temat optymalnego stężenia DIO i najczęściej stosowaną wartością jest 3% obojętności rozpuszczalnika, postanowiono zastosować to samo.

Dodatek o-chlorobenzaldehyd (CBA) zaprojektowany był z myślą o ogniwach z fullerenami akceptorami (PTB7:PC₇₀BM) [264], [284]. Rozpuszczalnik ma podobne właściwości do DIO, niską rozpuszczalność polimeru (donora), natomiast bardzo wysoką rozpuszczalność akceptora fullerenowego. CBA ma natomiast znacznie niższą temperaturę parowania (212°C) i wyższe ciśnienie par nasyconych, dzięki czemu skutecznie jest usuwany podczas wygrzewania warstwy aktywnej. Jednocześnie temperatura parowania jest wyższa od wartości dla rozpuszczalnika głównego chlorobenzenu, przez co CBA odparowuje później zabierając ze sobą pochodne fullerenowe, formując gradient materiału (separacje faz). Badania mikroskopii elektronowej wskazują również na poprawę rozmiaru domen donor:akceptor, podobnie jak DIO, jednak jeszcze bardziej korzystnie. Wszystkie te ulepszenia wpłynęły na poprawę wydajności, względem DIO. Pojedyncze badania notują poprawę stabilności dla ogniw PTB7-Th:PC₇₀BM z CBA nie tylko względem próbki z DIO, ale również próbki referencyjnej bez dodatków. Brak jest w literaturze informacji o stosowaniu CBA w warstwach trójskładnikowych zawierające oba typu akceptorów, co sprawdzałem w moich badaniach. Zbadany został również wpływ CBA na degradację ogniw. Z literatury pozyskane zostało optymalne stężenie CBA 5% [264] i nie optymalizowano go pod kątem nowej trójskładnikowej warstwy aktywnej.

Rozpuszczalnik N-metylo-2-pirolidon (NMP) ma podobne właściwości do dodatku CBA. Posiada niską temperaturę parowania, więc jest efektywnie usuwany podczas wygrzewania, co powinno wpływać na wysoką stabilność ogniw. NMP również bardzo pozytywnie wpływa na rozmiar domen donor:akceptor zwiększając wydajność ogniw z warstwą aktywną polimer:fulleren [271], [300], [317]–[319]. Notowano możliwość stosowania w przypadku akceptorów niefullerenowych typu ITIC [320], [321] jak i w rzadziej stosowanych konfiguracjach polimer:polimer [322]. Nie istnieją niestety literaturowe dane na temat oddziaływania dla niefullerenowych akceptorów typu BTP-4Cl-12, czy podobnego Y6. Przebadany został również wpływ na degradację próbek, które nie były wcześniej publikowane w literaturze. Rozpuszczalnik NMP ma z badanych dodatków najniższą temperaturę parowania i najwyższe ciśnienie par nasyconych, więc powinien być efektywnie odparowywany podczas wygrzewania warstwy aktywnej, a więc nie powinien przyspieszać degradacji ogniw. W

ogniwach z fullerenowymi akceptorami dodatek NMP wytwarzał również gradient materiału dzięki wysokiej rozpuszczalności pochodnych fullerenowych, a niskiej rozpuszczalności polimeru [271]. Rozpuszczalnik NMP miał również stanowić ekologiczną alternatywę z racji braku chlorowych atomów w swojej molekuale, co ma znaczenie przy wytwarzaniu ogniw organicznych na skalę przemysłową. Typowo stosuje się dodatek 3% objętości NMP [300], [317] i tą samą wartość zastosowano w moich badaniach i wartości tej nie optymalizowano pod kątem trójskładnikowej warstwy aktywnej. Inspirując się pracą [317], gdzie uzyskano wysokie wydajności ogniw dla mieszaniny dodatków 1,5%NMP+1,5%DIO postanowiłem wykonać podobne badanie, jednak dla mieszaniny 1,5%NMP+1,5%CN stosując dodatek chloronaftalenu opisanego poniżej, gdzie NMP działać miało na akceptor fullerenowy, a CN na niefullerenowy akceptor.

Ostatnim badanym dodatkiem do rozpuszczalnika był najbardziej używany w ostatnich latach 1-chloronaftalen (CN) stosowany głównie niefullerenowymi akceptorami [92], [255]–[262]. Jednakże chloronaftalen pracuje również dobrze w przypadku akceptorów fullerenowych [272], [278]–[280], [290], [293], [300], [323], [324]. Istnieją też nieliczne prace badawcze ukazujące stosowanie dodatku CN w podobnych trójskładnikowych warstwach aktywnych polimer:Y6:PC₇₀BM, gdzie zanotowano wzrost wydajność przez zwiększenie generowanego fotoprądu będącego wynikiem większej absorpcji przez drugi akceptor PC₇₀BM [247], [248]. Chloronaftalen dobrze rozpuszcza zarówno polimery, pochodne fullerenowe i akceptory niefullerenowe [272] oraz poprawia separacja faz przez tworzenie odpowiednich rozmiarów domen donorów i akceptorów [255], [257], [259], [261], [262], [279], [280], [290], [293], [325]. Mimo rozpuszczalności wszystkich składników warstwy aktywnej dla dodatku CN notowano większe odkładanie się akceptora na górnej powierzchni warstwy aktywnej, a więc powstawiania gradientu rozłożenia materiałów [259], [324]. Dodatek CN powoduje też wzrost ruchliwości nośników [255], [257], [259], [261], [278]–[280], który w większości wynika z poprawy morfologii warstwy aktywnej. Chloronaftalen ma niższą temperaturę parowania niż DIO, jednak znacząco wyższą niż dodatki NMP i CBA. Ciśnienie par nasyconych chloronaftalenu jest o rząd wielkości mniejsze niż dla CBA i NMP, natomiast jest nadal znacząco większe niż wartość dla DIO. Literatura wskazuje na brak wpływu na degradację próbek, więc albo jest on skutecznie usuwany podczas wygrzewania lub nie wchodzi w reakcję z warstwą aktywną [259]. Dla akceptorów fullerenowych też nie obserwowano degradacji wywołanej dodatkiem CN [290]. W literaturze jest też dużo przykładów wysokiej stabilności ogniw z użyciem dodatku CN, jednak bez porównań z próbką referencyjną [258]–[260]. Typowo stosowane stężenie w przypadku ogniw z akceptorem niefullerenowym to 2% [323], [324] i tą wartość stosowałem w moich badaniach.

głównie do małych próbek podczas badań laboratoryjnych, a efekty i parametry warstw można przenieść na próbki o dużych powierzchniach dzięki innym metodą nakładania warstw: blade coating [328], slot-die coating [20], [329], [330] oraz drukowanie [331], [332].

Podczas korzystania z techniki spincoatingu najczęściej uwagi poświęca się kontroli grubości nakładanych warstw. Na grubość nakładanej warstwy można wpływać kilkoma zmiennymi parametrami: prędkością wirowania, czasem wirowania, stężeniem nakładanego roztworu oraz zastosowanym rozpuszczalnikiem nakładanego roztworu. Główną i najczęściej używaną metodą kontroli grubości jest zmiana prędkości obrotowej. Grubość warstwy h jest proporcjonalna do odwrotności pierwiastka kwadratowego z prędkości obrotowej ω (wzór 3.1) [333]–[338], natomiast dla wysokich prędkości obrotową można też przybliżać zależność funkcją liniową [339], [340].

$$h \sim \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (3.1)$$

Jest to intuicyjne, że wraz ze zwrotem prędkości obrotowej na nakroploną ciecz działa coraz większa siła odśrodkowa, a więc warstwa staje się coraz cieńsza. Typowo przygotowuje się kilka próbek przy różnych prędkościach, mierząc ich grubość, a następnie sporządza krzywą kalibracyjną ze wzoru (3.1), aby móc planować grubości próbki przez zadaną prędkość obrotową.

Trzeba jednak unikać zbyt niskich prędkości obrotowych, ponieważ w tym rejonie mała zmiana prędkości znacząco wpływa na zmianę grubości i może to prowadzić do braku powtarzalności. Ważniejszym problemem jest fakt, że przy niskich prędkościach obrotowych powstają smugi z nadmiaru cieczy, której nie udało się rozwirować (za małą siłą odśrodkową). Szczególnie widoczne jest to, gdy roztwór ma wyższą lepkość lub użyto szybko odparowującego rozpuszczalnika np. chloroformu lub dwusiarczku węgla (brak wystającego czasu na rozwirowanie warstwy). Zbyt wysoka prędkość obrotowa może powodować inne problemy, np. formacje pęcherzy powietrza w warstwie aktywnej ogniw słonecznych [341]. Warto wspomnieć również o spincoatingu podczas przyspieszenia obrotowego wirującego podłoża. Niekiedy taka procedura jest stosowana przy nakładaniu bardzo cienkich lub przy powlekaniu statycznym opisanym poniżej. W moich badaniach nakładano ciecz wyłącznie na podłoże wirujące ze stałą prędkością, czyli zerowym przyspieszeniem.

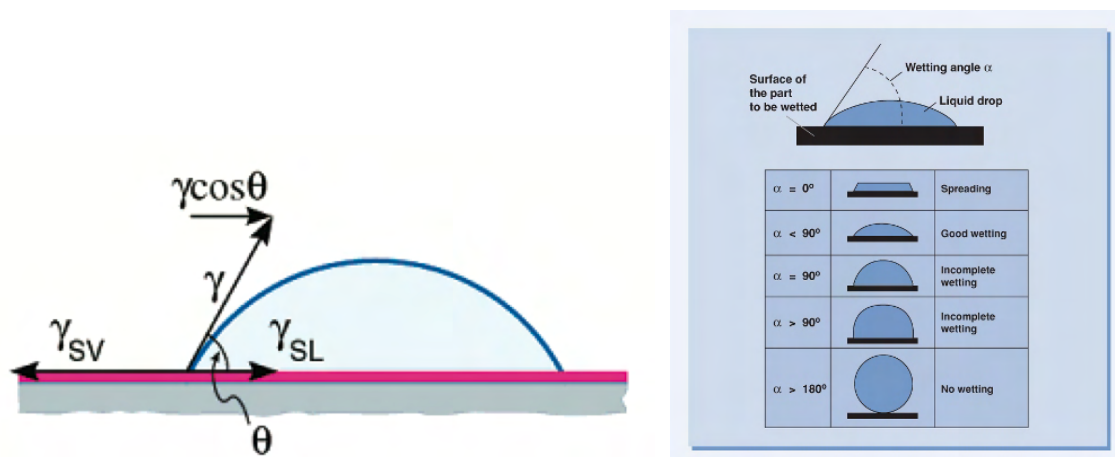
Kolejną metodą zmiany grubości wytworzonej warstwy jest zmiana stężenia rozwirowanego roztworu. Zakłada się, że zmiana stężenia powoduje wprost proporcjonalną zmianę grubości warstwy [337], [338], [342]–[344]. Jednak istnieje kilka zakresów zależności zmiany grubości

w funkcji stężenia, dla różnych rzędów wielkości stężenia (np. inna proporcjonalność dla roztworów bardzo rozrzedzonych, a inna dla bardzo stężonych) [345].

W przypadku roztworów wolno wysychających, grubość warstwy zależy od czasu wirowania. Im dłużej wiruje podłoże tym warstwa ma więcej czasu na rozwirowanie i tym cieńsza się staje. Zależność grubości opisywana jest przez odwrotność kwadratu czasu wirowania plus czynnik stały związany z wysyceniem się [346]–[350]. Po pewnym czasie wirowania rozpuszczalnik odparowuje i warstwa przestaje być ciekłą, a więc nie możliwe jest już jej dalsze pocienianie przez coraz dłuższe wirowanie. Istnieje również bardziej złożony wpływ czasu wirowania na parametry elektryczne warstwy jak ruchliwość nośników, chropowatość powierzchni, czy jakość krystaliczna [326]. W moich badaniach utrzymywałem stały czas wirowania, a zmieniałem wyłącznie prędkość wirowania i stężenie roztworu, aby zmniejszyć ilość zmiennych parametrów.

Ostatnim parametrem wpływającym na grubość warstw nakładanych metodą spincoatingu jest rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika nakładanego roztworu. Największy wpływ mają dwa parametry: lepkość rozpuszczalnika oraz tempo odparowania rozpuszczalnika związana z temperaturą parowania oraz prężnością par rozpuszczalnika. Im bardziej lepki rozpuszczalnik, tym większą prędkość obrotową trzeba zastosować, aby uzyskać tą samą grubość warstwy [344]. Mimo to typowo używane rozpuszczalniki podczas wytwarzania warstw półprzewodników organicznych jak chloroform, chlorobenzen czy woda mają niską lepkość i rzadko kiedy ich lepkość jest obiektem problemów lub badań. Największe znaczenie ma tempo odparowywania rozpuszczalnika. Zbyt szybko odparowujący rozpuszczalnik (np. chloroform lub CS₂) zostaje odparowany szybciej, niż na powierzchni obracającego podłoża ustali się gładki film cieczy. Warstwa ciała stałego formuje się zbyt szybko, przez co powstają widoczne defekty oraz warstwa jest grubsza, niż zakładana dla danej prędkości obrotowej [351]. Z drugiej strony, rozpuszczalniki o zbyt niskim tempie odparowania mogą wysychać zbyt wolno i nałożona ciecz spływa z podłoża nim utworzy się warstwa ciała stałego. W przypadku warstw półprzewodników organicznych problemem są również rozpuszczalniki o wysokiej temperaturze parowania (powyżej 200°C), ponieważ nie łatwo jest usunąć resztki rozpuszczalnika z warstwy, a wygrzanie powyżej 200°C degraduje większość półprzewodników organicznych [266]. Resztki rozpuszczalnika pozostałe w warstwie mogą dawać niepożądane efekty. W przypadku ogniw organicznych rozpuszczalnik pozostały w warstwie aktywnej znacząco przyspiesza degradację ogniw [220], [352]. Więcej o tym efekcie napisane jest w rozdziale poświęconym efektom degradacji ogniw organicznych (rozdział 2.7 i 2.9). W przypadku organicznych ogniw słonecznych najczęściej stosowanymi rozpuszczalnikami są chlorobenzen, dichlorobenzen lub toluen, które mają optymalne

parametry tempa odparowania, temperatury parowania oraz lepkości. Ważnym aspektem rozpuszczalnika jest również dodatek do rozpuszczalnik podczas wytwarzania warstwy aktywnej polimer:akceptor, którego wpływ na separacje faz obmówiony jest szerzej w rozdziale 2.9.



Rys. 3.2 a. Kąt zwilżenia Θ (α) między kroplą cieczy, a podłożem [353] b. kształty przyjmowane przez ciecz przy różnych kątach zwilżenia [354]

Wartym poruszenia tematem jest kąt zwilżenia cieczy i jego wpływ na nakładanie warstw metodą spincoating. Kąt zwilżenia wyraża się jako kąt między styczną do powierzchni kropli cieczy, a powierzchnią podłoża, na którym jest umieszczona [353], [354]. Na kształt kropli i tym samym kąt zwilżenia wpływ ma napięcie powierzchniowe cieczy, które wynika z własności fizycznych danej cieczy oraz oddziaływań cieczy z danym substratem, na którym jest umieszczona. Najlepszą interpretację można przedstawić na podstawie kropli wody. Umieszczona na powierzchni hydrofobowej np. szkła pokrytym woskiem kropla jest prawie okrągła i jej kąt zwilżenia jest wysoki. Kropla „stara się” mieć jak najmniejszą powierzchnię kontaktu z podłożem z powodu odpychających oddziaływań woda/wosk. Sytuacją odwrotną może być kropla wody na powierzchni czystego szkła, czyli zdecydowanie bardziej hydrofilowego podłoża. Kropla wtedy jest mocno spłaszczona, przylega dużą powierzchnią do podłoża, a kąt zwilżenia jest mały. Taki sam mechanizm opisuje inne ciecze np. chlorobenzen i inne rodzaje podłoży, do których różne ciecze mają swoje własne kąty zwilżenia. Również zmieniając parametry podłoża można wpływać na kąt zwilżenia. Kąt zwilżenia ma decydujące znaczenie podczas spincoatingu, pożądane jest wysokie powinowactwo cieczy do podłoża, a więc mały kąt zwilżenia, co ułatwia nakładanie warstw. W skrajnych przypadkach, gdy kąt zwilżenia jest bardzo duży nakłada ciecz podczas rozwirowania może całkowicie spłynąć z obracającego się podłoża i nie osadzi się żadna warstwa. Może wystąpić przypadek, gdzie zmiana podłoża jest niemożliwa, a zmiana rozpuszczalnika nie daje pożądanego efektu.

Podobny problem występował w moich badaniach podczas nakładania pierwszej warstwy na szklane podłoża pokryte ITO lub czyste szklane podłoża bez procesu aktywacji powierzchni. Było to niezależne od nakładanej cieczy (rozpuszczalnik): PEDOT:PSS (woda), ZnO (alkohol) lub warstwa aktywna (chlorobenzen). Niezbędny był proces aktywowania powierzchni, w moim przypadku przez zastosowanie myjki ozon/UV. Nawet oczyszczone podłoże szybko pokrywa się warstwą związków chemicznych z powietrza, co znacząco zwiększa kąt zwilżenia. Proces oczyszczania w myjce ozon/UV, usuwa te związki [355], [356]. Światło UV o dwóch długościach fali jednocześnie produkuje ozon z tlenu z powietrza, który reaguje ze związkami organicznymi, przereagowując je do wody i dwutlenku węgla oraz dodatkowo same związki organiczne absorbują światło ultrafioletowe, przechodząc do stanu wzbudzonego są bardziej podatne na reakcję. Kilku minutowy proces całkowicie oczyszcza powierzchnię, dzięki czemu staje się możliwe nałożenie pierwszej warstwy na szklane podłoża lub ITO.

Dodatkowym aspektem spincoatingu, jaki warto poruszyć, jest statyczne rozwirowanie roztworu. W moich badaniach korzystałem wyłącznie z techniki dynamicznej, opisanej na początku rozdziału, roztwór zostaje nakroplony na już wirujące podłoże. Istnieje możliwość też nakładania statycznego, kiedy to roztwór nakrapla się na nieruchome podłoże i dopiero po pokryciu roztworem powierzchni podłoża uruchamia się wirowanie. Technika ta sprawdza się w przypadkach próbek o niskiej zwilżalności (małym kącie zwilżania), gdzie przy nakładaniu dynamicznym cała ciecz ucieka z powierzchni, a nie ma możliwości poprawy zwilżalności np. myjką ozon-UV, która mogłaby uszkodzić lub zmienić parametry próbki. Jednak przy powlekanii statycznym trzeba mieć na uwadze dwa niuanse. Po pierwsze strata materiału jest jeszcze większa niż w przypadku nakładania dynamicznego. Po drugie podczas uruchamiania wirowania podłoże przez pewien czas się rozpędza, czyli istnieje przyspieszenie kątowe wywierające dodatkową siłę na nałożoną ciecz. Dlatego prawo opisane równaniem (3.1) przestaje obowiązywać, a warstwa powstaje cieńsza, niż założona dla danej prędkości obrotowej.

Poza samym nakładaniem warstw metodą powlekania obrotowego, można wykorzystać spincoating do poprawy parametrów już nałożonych warstw. Jednym ze sposobów jest używana przeze mnie technika polegająca na płukaniu metanolem. Po nałożeniu warstwy aktywnej i odczekaniu czasu potrzebnego na odparowanie rozpuszczalnika, nadal utrzymywana była prędkość obrotowa, a utworzona warstwa opłukiwana była porcją metanolu. Płukanie ma na celu usunięcie resztek dodatków do rozpuszczalnika np. DIO o wysokiej temperaturze parowania, co zwiększa maksymalną sprawność i redukuje proces degradacji w czasie [357]–[359]. Dodatkowo płukanie metanolem poprawia też separację faz donor-akceptor przy powierzchni warstwy aktywnej.

Kolejną metodą powiązaną ze spincoatingiem jest solvent annealing, którego najlepsze polskie tłumaczenie to krystalizacja w parach rozpuszczalnika. Metoda polega albo na spincoatingu w oparach rozpuszczalnika nakładanego roztworu, albo już po nałożeniu warstwy przełożenie próbki do zamkniętej komory z oparami rozpuszczalnika. Krystalizacja w oparach tego samego rozpuszczalnika, co nakładany roztwór, wydłuża czas krystalizacji warstw, molekuły mają więcej czasu na samoorganizację, co przekłada się na lepszą jakość krystaliczną warstwy [M10], [360]–[362]. Samoorganizacja molekuł zwykle wpływa również na tworzenie bardziej sprzyjającej separacji faz donor:akceptor w przypadku warstwy aktywnej ogniw słonecznych. Oba efekty: poprawa jakości krystalicznej i separacji faz donor:akceptor warstwy aktywnej, zwiększają wydajność organicznych ogniw słonecznych. Istnieje również możliwość krystalizacji w innym rozpuszczalniku niż rozpuszczalnik nakładanego roztworu (np. THF lub CS₂), dla której również notowano liczne korzyści [362]–[365].

3.2 Przygotowanie ogniw

Z uwagi na negatywny wpływ tlenu i pary wodnej z powietrza na organiczne związki półprzewodnikowe oraz inne zachodzące na powietrzu procesy (m.in. wysycanie się powierzchni materiałów przez związki z powietrza, utlenianie powierzchni, niekontrolowane reakcje z tlenem, osiadanie się kurzu na próbkach) większość etapów prac związanych z przygotowaniem próbek organicznych ogniw słonecznych prowadzonych było w komorze rękawicowej MBraun LABstar ECO wypełnionej argonem oraz wyposażonej w filtr HEPA. Stężenie tlenu i pary wodnej w komorze utrzymywane było poniżej wartości 1 ppm.

Wykonanie próbek organicznych ogniw słonecznych rozpoczynało się od przygotowania roztworu warstwy aktywnej polimer:akceptor, gdzie cały proces prowadzony był w komorze rękawicowej. Substancje naważane były do szklanych fiolek o pojemności 2 ml lub 4 ml, następnie dodawano pipetą automatyczną rozpuszczalnik. Roztwory były grzane w 60°C i mieszane na płycie grzejnej przez 24 h. Po ostudzeniu roztwory były gotowe do użytku, przy czym cały czas utrzymywane było mieszanie, aby uniknąć powstawiania krystalitów i agregatów. Rozpuszczalnikiem warstwy aktywnej była mieszanina dwóch cieczy: głównej [chloroform (CF), chlorobenzen (CB) lub 1,2-dichlorobenzen (DCB)] oraz dodatku do rozpuszczalnika [1,8-diiodooctan (DIO), chloronaftalen (CN) lub *N*-metylopirolidon (NMP)]. Idea dodatku do rozpuszczalnika poruszona była dokładnie w rozdziale 2.7. Najczęściej stosowanymi mieszaninami były 97% CB + 3% DIO oraz 98% CB + 2% CN.

Standardową mieszaniną warstwy aktywnej polimer:fulleren stosowaną do większości badań było PTB7-Th:PC₇₀BM o całkowitym stężeniu 18 mg/ml, stosunku wagowym 2:3 oraz rozpuszczaną w mieszaninie 97% CB + 3% DIO. Kolejną używaną mieszaniną polimeru i akceptora niefullerenowego było PBD-T-2F:BTP-4Cl-12 o całkowitym stężeniu 18 mg/ml, stosunku wagowym 0,8:1 oraz rozpuszczaną w mieszaninie 98%CB+2%CN. Inne modyfikacje warstwy aktywnej opisane będą w rozdziale 4.

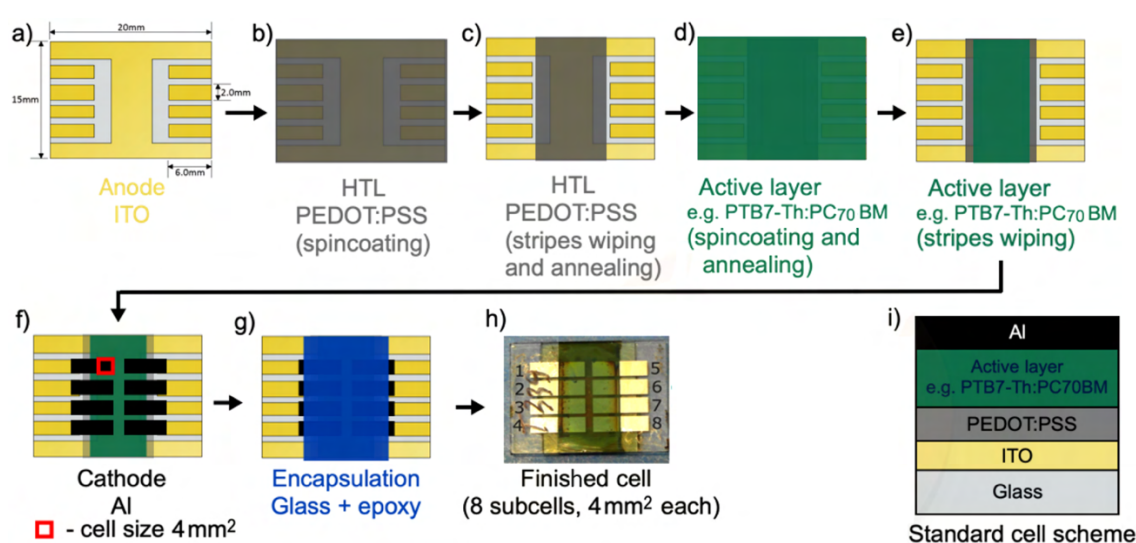
Roztwór PTB7-Th:PC₇₀BM standardowo nakładamy był przy 1500 rpm przez 60 s, co dawało warstwy o grubości 90 nm. Dla roztworu PBD-T-2F:BTP-4Cl-12 stężeniu całkowitym 18 mg/ml rozwirowywano warstwę typowo przy 1500 rpm przez 60 s, co przekładało się na grubość 110 nm. Warstwy były następnie wygrzewane w celu usunięcia resztek rozpuszczalnika przez 15 min w 100°C lub suszone w próżni, w śluzie załadowniczej komory rękawicowej przez 15 min.

Podczas badań potrójnych warstw aktywnych PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) różnych zawartościach akceptorów stosowano dwa podejścia. W pierwszym trzymano stałe całkowite stężenie donora PBDB-T-2F na poziomie 7 mg/ml i całkowite stężenie akceptorów również 7 mg/ml. Wytworzono roztwory o różnej proporcji akceptorów BTP-4Cl-12:PC₇₀BM: 1:0, 0,9:0,15, 0,75:0,34, 0,5:0,75, 0,25:1,125, 0,1:1,135 i 0:1,5 w całym zakresie stosunków, w tym też dla skrajnych przypadków z tylko jedynym akceptorem. Stałe stężenie donorów trzymane było, aby zapewnić podobną grubość warstw dla wszystkich próbek z różną zawartością akceptorów (grubość zależy głównie od zawartości materiału donorowego - polimeru). W drugim przypadku roztworem wyjściowym było dwuskładnikowy PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 1:1 o całkowitym stężeniu 14 mg/ml (taki sam roztwór, jak dwuskładnikowy roztwór 1:(1:0) opisany powyżej). Do tego roztworu następnie dodano PC₇₀BM dające w roztworze stężenie 5.25 mg/ml (stosunek trójskładnikowy 1:(1:0,75)) oraz do drugiego roztworu dwa razy więcej 10,5 mg/ml (stosunek trójskładnikowy 1:(1:1,5)), czyli taką ilość PC₇₀BM jak w przypadku ogniów dwuskładnikowym PBDB-T-2F:PC₇₀BM 1:1,5 (z nadmiarem fullereny). Rozpuszczalnikiem wszystkich roztworów była mieszanina 98%CB+2%CN. Warstwy z tych roztworów rozwirowywano przy prędkości 1800 rpm przez 60 s, a następnie wygrzewano je w 120°C przez 15 min.

Roztwory do badań wpływu dodatków do rozpuszczalnika wykonano w oparciu o najlepiej pracującą mieszaninę potrójną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) 1:(1:0,75), którą ostatecznie zoptymalizowana do stosunku 1:(0,8:1) o całkowitym stężeniu roztworu 19.25 mg/ml. Roztwory przygotowano w 6 różnych rozpuszczalnikach (rozpuszczalnik główny chlorobenzen + dodatek): 100% CB, 97%CB+3%DIO, 95%CB+5%CBA, 97%CB+3%NMP,

97%CB+1,5%NMP+1,5%CN, 98%CB+1,5%CN. Warstwy z tych roztworów rozwirowywano przy prędkości 1800 rpm przez 60 s, a następnie wygrzewano je w 120°C przez 15 min.

Przygotowanie ogniw zależy głównie od konfiguracji ogniwa (prostej lub odwróconej), które różnią się kierunkiem przepływu nośników ładunku (elektronów i dziur). Wspólny pozostaje wyłącznie pierwszy krok przygotowania szklanych podłoży ITO. Szklane podłoża pokryte ITO podpisane były od strony szkła rysikiem diamentowym w celu numeracji próbek, która nie zostanie zmyta podczas nakładania warstw oraz łatwego odróżniania strony pokrytej ITO. Podpisane podłoża umieszczane były w myjce ozon/UV na 5 min w celu usunięcia zanieczyszczeń i aktywowania powierzchni ITO.

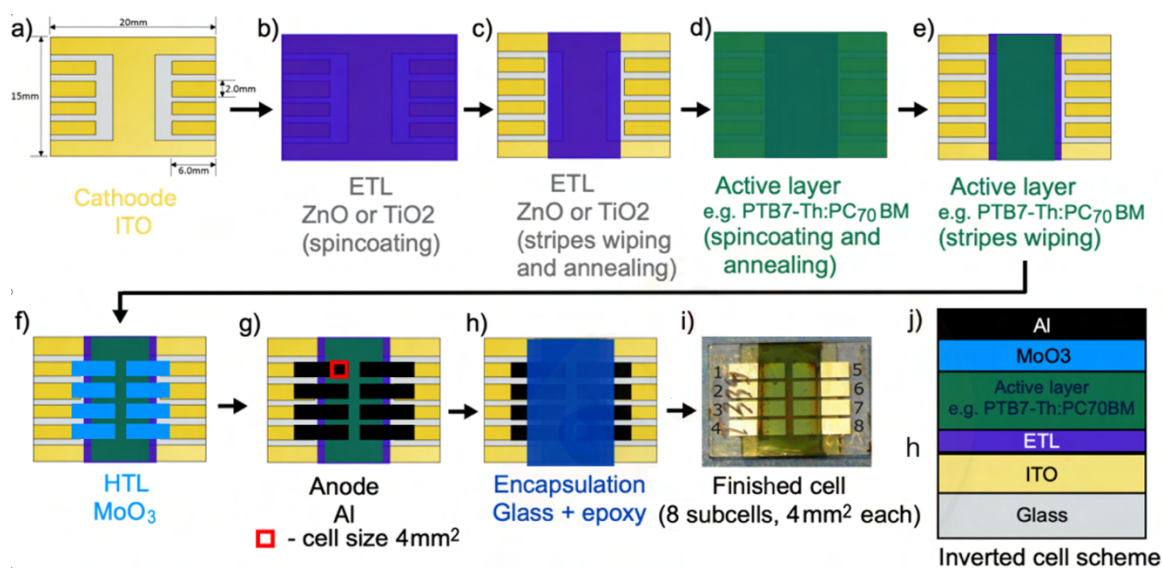


Rys. 3.2.1 Etapy przygotowania ogniw organicznych w konfiguracji prostej

Ogniwa w konfiguracji prostej wykonywane były zawsze w oparciu o ten sam schemat szkło/ITO/PEDOT:PSS/warstwa_aktywna/Al. Na aktywowane szklane podłoża ITO nakładana była warstwa blokująca elektrony (HTL) PEDOT:PSS. Na początku wodny roztwór (przechowywany w lodówce) PEDOT:PSS AL4083 filtrowany był przez hydrofilowy filtr strzykawkowy PTFE 0,45 µm. Przefiltrowany roztwór PEDOT:PSS nakładany był metodą powlekania obrotowego przy 5000 rpm przez 60 s, co dawało warstwę o grubości 40 nm. Cienkie paski warstwy PEDOT:PSS po obu stronach podłoża ścierane były za pomocą specjalnie przygotowanego przyrządu i patyczka kosmetycznego zwilżonego wodą destylowaną w sposób widoczny na rys. 3.2.1c. Następnie nałożona warstwa była wygrzewana na płycie grzejnej przez 15 min w 150°C w celu usunięcia wody. Opisane etapy wykonywane były na powietrzu, a następnie podłoża z warstwą PEDOT:PSS przekładane były do komory rękawicowej.

W komorze rękawicowej nakładana była warstwa aktywna metodą powlekania obrotowego według powyżej opisanej procedury wraz z grzaniem lub suszeniem próbek w próżni w celu usunięcia resztek rozpuszczalnika. Ostatecznie po wyschnięciu warstwy aktywnej, cienkie paski ścierane były suchym patyczkiem kosmetycznym. Ostatnim krokiem przygotowania ogniwa w konfiguracji prostej było napylenie warstwy 100 nm aluminium, stanowiąc katodę ogniwa za pomocą próżniowej napyłarki termicznej przy ciśnieniu około $3 \cdot 10^{-5}$ mbar przez maskę dającą 8 cienkich prostokątów. Tak przygotowane ogniwa w konfiguracji prostej były gotowe do pomiarów fotoelektrycznych.

Po napyleniu lub po pierwszym pomiarze właściwości elektrycznych, ogniwa były enkapsulowane przy pomocy światłoczułej żywicy i szkiełka nakrywkowego (żywicę utwardzano przez 20 min. pod lampą UV). Enkapsulacja zabezpiecza ogniwa, przed warunkami zewnętrznymi (parą wodną i tlenem) przy jednoczesnym odsłoniętych kontaktach elektrycznych ITO, co pozwalało na kolejne pomiary.



Rys. 3.2.2 Etapy przygotowania ogniwa organicznego w konfiguracji odwróconej

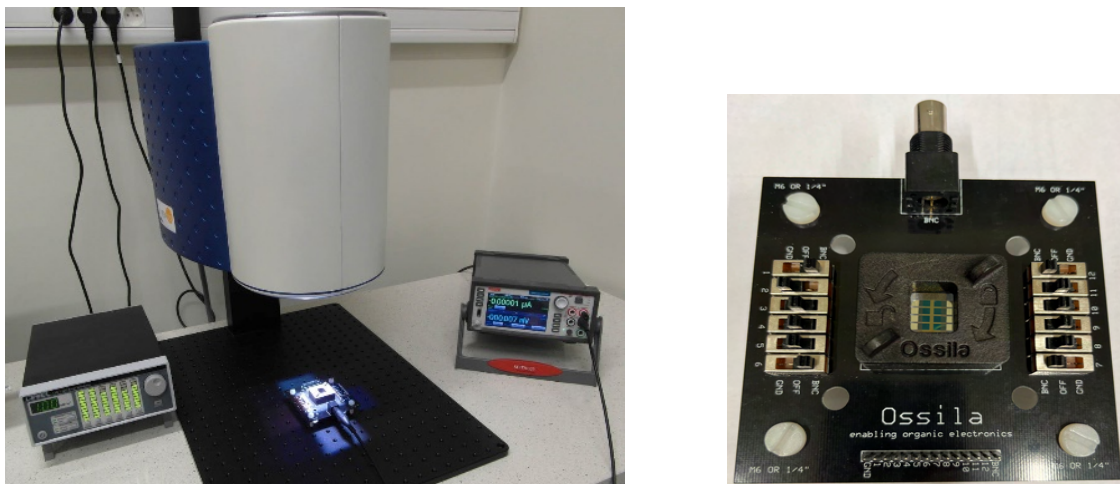
Ogniwa w konfiguracji odwróconej wykonywane były w oparciu o schemat szkło/ITO/ETL/warstwa_aktywna/MoO_x/Al, gdzie ETL stanowi warstwę blokującą dziury w postaci planarnej warstwy tlenku cynku (ZnO), nanocząstek ZnO lub planarnej warstwy tlenku tytanu TiO₂. Warstwa ETL, podobnie jak PEDOT:PSS w ogniwach prostych, nakładana była bezpośrednio na aktywowane szklane podłoża ITO na powietrzu (rys. 3.2.2b). Najczęściej stosowana planarna warstwa ZnO nakładana była metodą powlekania obrotowego z roztworu zolel 100 mg/ml dihydratu octanu cynku ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oraz 28 mg/ml etyloaminy

($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$) rozpuszczonych w 2-metoksyetanolu. Przy prędkości obrotowej 4000 rpm przez 60 s nakładana była warstwa ZnO o grubości 10 nm, następnie ścierano boczne paski patyczkiem kosmetycznym nasączonym w izopropanolu, a ostatecznie wygrzewano warstwę w 250°C przez 15 min na płycie grzejnej. W przypadku nakładania warstwy złożonej z nanocząstek ZnO przygotowywano 125 ml roztwór o stężeniu 24 mg/ml dihydratu octanu cynku w metanolu i dodawano do niego po kropelce 65 ml roztworu wodorotlenku potasu (KOH) w metanolu o stężeniu 23 mg/ml cały czas intensywnie mieszając. Następnie roztwór mieszano przez 2 h w 60°C, po czym widoczny był biały osad nanocząstek ZnO w zlewce. Ostatecznie rozpuszczalnik powolnie odparowywano, a osad opłukiwano metanolem i pozostawiono do wyschnięcia przez noc. Postały biały proszek nanocząstek ZnO rozpuszczono w izopropanolu w stężeniu 35 mg/ml. Roztwór ten rozwirowywano na szklane podłoża ITO przy prędkości 3000 rpm przez 60 s, co dawało warstwę o grubości około 40 nm z nanocząstkami o średnicy 10 nm. Identycznie jak w przypadku planarnej warstwy ZnO, ścierane były paski, a warstwa wygrzewana była w 250°C przez 15 min. Trzecią możliwą warstwą ETL było planarne TiO_x rozwirowywano z roztworu bis(acetyloacetonianu) diizopropoksydu tytanu (TAA) o stężeniu 0,15M w bezwodnym 1-butanolu. Przy prędkości obrotowej 3000 rpm przez 60 s nakładana była warstwa TiO_x o grubości 30 nm, po czym ścierano paski, tak samo jak dla warstw ZnO. Warstwę TiO_2 wygrzewano wstępnie w celu usunięcia resztek rozpuszczalnika w 120°C przez 5 min na płycie grzejnej, a następnie w celu krystalizacji z fazy amorficznej do fazy krystalicznej anataz wygrzewano warstwę w piecu rurowym w atmosferze powietrza w 450°C przez 60 min i powoli studzono do temperatury pokojowej. Ostatnią badaną warstwą ETL była planarna 30-nanometrowa warstwa ZnO hodowana metodą ALD przez dr. inż. Macieja Krajewskiego z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Analiza różnych warstw ETL wykazała, że najbardziej efektywna i najłatwiejsza w wykonaniu jest warstwa ZnO planarna nakładana powlekaniem obrotowym z roztworu zol-żel. Właśnie ta warstwa została wybrana do dalszych badań ogniw odwróconych.

Podłoża ITO z nałożonymi warstwami ETL przekładane były do komory rękawicowej, w celu nałożenia warstwy aktywnej, Następnie przekładano próbki do napyłarki próżniowej, gdzie przy ciśnieniu około $3 \cdot 10^{-5}$ mbar naparowywano najpierw warstwę HTL 5 nm MoO_3 , na całą powierzchnię warstwy aktywnej, a na nią, przez 8-pikesłowa maskę naparowywano warstwę 100 nm aluminium w roli anody. Tak przygotowane ogniwa w konfiguracji odwróconej były enkapsulowane, tak samo jak w przypadku ogniw w konfiguracji prostej, po czym były gotowe do pomiarów fotoelektrycznych.

Przygotowane ogniwa jak najszybciej były charakteryzowane przez pomiary elektryczne pod oświetlaniem sztucznego słońca (rozdział 3.3).

3.3 Pomiary fotoelektryczne ogniw słonecznych



Rys. 3.3.1 a. Zdjęcie układu do pomiarów prądowo-napięciowych pod oświetleniem. b. Uchwyt pomiarowy z próbką

Pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych ogniw słonecznych wykonywane były pod oświetleniem próbek przez symulator światła słonecznego, w celu wyznaczenia najważniejszych parametrów elektrycznych, w tym wydajności PCE. Próbki umieszczane były w dedykowanym uchwycie pomiarowym Ossila 8-piksel test board (rys. 3.3.1a) wyposażonym w sprężynujące i połączane kontakty stykowe do zewnętrznych pasków ITO znajdujących się na podłożach. Pozwalało to na szybkie pomiary bez potrzeby przygotowywania dodatkowych kontaktów elektrycznych. Uchwyt pomiarowy ułatwiał przełączanie między ośmioma osobnymi ogniwami za pomocą przełączników. Istniała też możliwość wykonania pomiaru dla ogniw połączonych równolegle. Uchwyt pomiarowy podłączony był do stacji pomiarowej SMU KEITHLEY 2450 Source Meter obsługiwanej przez komputer z dedykowanym oprogramowaniem Kickstart PC. Do oświetlania ogniw służył symulator światła słonecznego Newport VeraSol-2 LED Class AAA Solar Simulator z regulowaną mocą oświetlania do 1000 W/m^2 oraz rozkładem widmowym w standardzie AM1.5G. Do typowych pomiarów i wyznaczania wydajności używana była maksymalna moc oświetlenia 1000 W/m^2 .

Symulator słoneczny zbudowany jest w oparciu o wiązkę krzyżową z wielu diod LED, dzięki czemu kalibracja odbywa się wyłącznie za pomocą ustawiania próbki na konkretnej odległości od źródła. Wiązka krzyżowa widoczna jest na zdjęciu (rys. 3.3.1b), gdzie obszarem do pomiarów jest wewnątrz kwadrat o rozmiarze $5 \times 5 \text{ cm}$. Dzięki wykorzystaniu diod świecących, nie potrzebne jest rozgrzewanie symulatora przed pomiarem oraz wykonywania pomiaru kalibrującego na certyfikowanym ogniwie słonecznym.

Większość pomiarów wykonywana była w zakresie napięć od -0,5 V do 1,5 V z krokiem 0,02 V. Pomiar dla każdego ogniwa zapisywany był w osobnym pliku z rozszerzeniem csv. Charakterystyki IV były następnie przeliczane na gęstość prądu w funkcji na napięcia (charakterystyki JV), dzieląc natężenie prądu przez powierzchnię jednego ogniwa ($S = 0,04 \text{ cm}^2$), oraz mnożone razy -1 w celu odwrócenia krzywej diodowej (im większy generowany fotoprąd tym wyższa dodatnia gęstość prądu). W ten sposób najistotniejsza część charakterystyki JV znajduje się w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Tak przygotowane dane wykreślane były w programie OriginLab. W celu uzyskania parametrów elektrycznych wraz z odchyleniami standardowymi oryginalne pliki csv dla ośmiu ogniw z każdej próbki przeliczane były przez program. Otrzymywano parametry V_{oc} , J_{sc} , FF, R_s , R_{sh} i PCE dla każdego ogniwa oraz średnie arytmetyczne z 3 najlepszych ogniw (3 cells av.) oraz średnie arytmetyczne ze wszystkich 9 ogniw. Bez dodatkowych oznaczeń wymienione są w tabelkach parametry elektryczne dla najlepszego ogniwa z całej próbki.

Napięcie obwodu otwartego V_{oc} i gęstość prądu zwarcia J_{sc} obliczane były jako miejsca przecięcia krzywej JV odpowiednio z osią napięcia i gęstości prądu.

Opory wewnętrzne R_s i R_{sh} wyznaczone były przez metodą dopasowania modelu obwodu zastępczego, opisanym dokładnie w rozdziale 2.4 (wzór 2.4.4). Model ten dawał również dokładniejsze wyniki dla próbek o niski FF w stosunku do prostego dopasowania funkcji liniowych. Opory wyrażano w jednostkach Ωcm^2 , unormowanych do powierzchni aktywnej ogniwa.

W celu wyznaczenia współczynnika wypełnienia, FF i wydajności PCE, korzystano z procedury opisanej w rozdziale 2.4: znajdowano maksimum gęstości mocy $P_{max} = P(V=V_{mpp})$ jako miejsce zerowania się pochodnej $dP(V)/dV = 0$. Następnie obliczano współczynnik wypełnienia FF (wzór 2.4.2) i wydajność PCE (wzór 2.4.3), gdzie P_{in} oznacza moc światła oświetlającego ogniwo przy gęstości mocy wynoszącej $0,1 \text{ W/cm}^2$.

Pomiary fotoelektryczne kontynuowane było przez okres rzędu kilku miesięcy w ramach badań starzeniowych.

Dla pomiarów starzeniowych stosowane były różne warunki przechowywania ogniw w zależności od prowadzonych badań. Warunki przechowywania to różna atmosfera gazowa (powietrze lub azot) i różne oświetlenia (ciemność lub pod oświetlaniem). Do oświetlania używano dwóch lamp światła białego: lampy LED 15 W (1250 lm) oraz żarówka wolframowa 60 W (650 lm) imitujących promieniowanie słoneczne. Lampy umieszczone były na wysokości 15 cm. Niestety natężenie było nieco niższe niż w przypadku standardu AM1.5G.

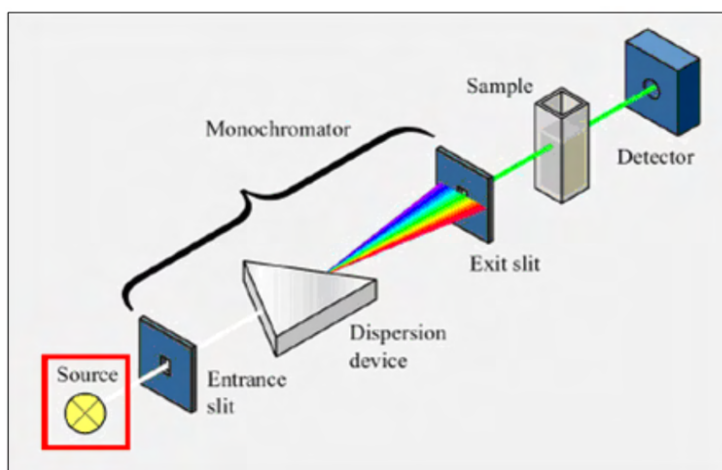
Do przechowywania próbek w atmosferze azotu używano eksykatora szafkowego. Badano zarówno próbki zaenkapsulowane, jak i nieenkapsulowane, w celu sprawdzenia wpływu

warunków zewnętrznych na samo ogniwo oraz weryfikacji działania enkapsulacji. Ekspozycji na warunki starzeniowe wystawiane były próbki po pierwszym pomiarze. Po pierwszym pomiarze wybierano 2 - 3 najlepsze ogniwa każdej próbki i te ogniwa były regularnie badano poprzez pomiary charakterystyk IV pod oświetleniem symulatora światła słonecznego AM1.5G, tak samo jak w przypadku pierwszego pomiaru świeżo wykonanych próbek. Z racji, że najgwałtowniejsza degradacja próbek zachodzi w krótkim czasie po wykonaniu, ogniwa mierzone były na początku częściej (standardowo: po godzinie, po 1 dniu, co 2 dni przez pierwszy tydzień, a następnie co tydzień przez 8 tygodni (~1000 h), a z biegiem czasu coraz rzadziej (co 4 tygodnie, a następnie co 8 tygodni aż do pełnego roku). Po pełnym roku pomiarów zawieszano dalsze badania lub wydłużano czas pomiędzy pomiarami do 12 lub 24 tygodni.

Podczas analizy wyników parametry elektryczne z pomiarów IV przeliczano na wartości unormowane z pierwszego dnia pomiaru w celu lepszego uwidocznienia zachodzących zmian w stosunku do innych różnych próbek. Dla przykładu dla wydajności PCE wyniki z każdego dnia dzielono przez wartość PCE w pierwszym dniu, otrzymując ułamek pozostałego PCE. Do wykresów unormowanego PCE dopasowywano sumę dwóch zaników wykładniczych opisanych równaniem 2.7.1. Wartość czasów degradacji T80 i T50 odczytywano z wykresu lub z ekstrapolacji dopasowanej w funkcji dla dłuższych czasów.

3.4 Pomiary widm absorpcji

Spektroskopia absorpcyjna jest niezbędnym narzędziem do badania materiałów warstwy aktywnej ogniw słonecznych. Pomiar pozwala na stwierdzenie, jakie światło, z jakiego zakresu spektralnego absorbują materiały i jaka jest efektywność tej absorpcji, jakie jest przekrycie widma absorpcyjnego z widmem światła słonecznego, co ma bezpośredni wpływ na generowany prąd ogniwa oraz wydajność.



Rys. 3.4 Schemat działania jednowiązkowego spektrofotometru absorpcyjnego [366]

Do pomiarów widm absorpcji korzysta się ze spektrofotometru, w moim przypadku jednowiązkowego (rys. 3.4). Ze źródła emitowane jest światło szerokim zakresie widmowym dzięki czemu można mierzyć w zakresie spektralnym od bliskiej podczerwieni, poprzez światło widzialne od bliskiego ultrafioletu. Światło to przechodzi przez monochromator. Światło następnie trafia na przesłonę, która formuje wiązkę o rozmiarze dopasowanym do badanej próbki, najczęściej o kołowym przekroju. Monochromatyczna wiązka przechodzi przez próbkę i pada na detektor. Mierzone jest osłabienie intensywności wiązki pierwotnej I_0 , wyrażana jako absorbancja ABS (wzór 3.4).

$$ABS = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.4)$$

W przypadku spektrofotometru jednowiązkowego należy zmierzyć samo podłoże warstwy lub pustą kuetę, aby po odjęciu uzyskać widmo czystej badanej substancji bez sygnału od medium, na którym jest osadzona lub zawarta. Podczas uruchomienia, najczęściej samoczynnie, spektrometr jednowiązkowy się kalibruje, mierząc natężenie światła z monochromatora I .

Próbki warstw półprzewodników organicznych do pomiarów widma absorpcji wykonywane były metodą spincoating w analogiczny sposób, jak pojedyncze warstwy ogniw słonecznych. Nakładane były na szklane podłoża o wymiarach 15x20 mm pokrytych 20 nm gładkiego SiO_2 oczyszczonych wcześniej w myjce Ozon/UV.

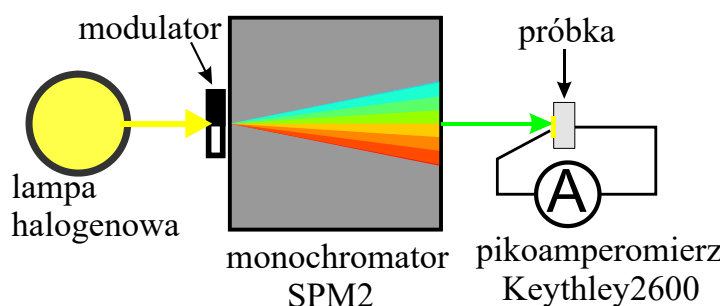
Pomiary widma absorpcji wykonywano na jednowiązkowym spektrometrze Metash UV6000 z oprogramowaniem UV-analyst w zakresie 200 - 1100 nm (1,2 – 6,2 eV) z krokiem 2 nm przez szczelinę o średnicy 5 mm.

Grubość warstw na szklanych podłożach mierzona była przy pomocy profilometru Veeco Dektak 6M. Grubości, d , następnie używano do obliczenia współczynnika absorpcji α (3.5) [1/cm], na podstawie absorbancji warstwy.

$$\alpha = \frac{\ln 10 * ABS}{d} \quad (3.5)$$

3.5 Pomiary widm wydajności kwantowej

Pomiary widm zewnętrznej wydajności kwantowej (EQE) pozwalają poznać odpowiedź spektralną ogniwa na różne długości fali światła oświetlającego.

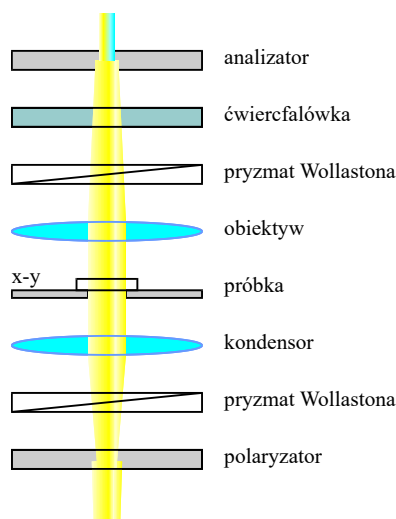


Rys. 3.5 Schemat pomiaru widm wydajności kwantowej

W eksperymencie mierzone były widma fotoprądu z zakresie $0,3 \mu\text{m}$ do $1,7 \mu\text{m}$ ($0,7 \text{ eV}$ do 4 eV) przy oświetlaniu próbki światłem lampy halogenowej przepuszczonym przez monochromator (rys. 3.5) i jednoczesny pomiar prądu zwarcia I_{sc} pikoamperomierzem Keithley 26000. W celu przeliczenia widma fotoprądu na widmo zewnętrznej wydajności kwantowej, dzielono fotoprąd przez widmo mocy lampy zmierzone wcześniej miernikiem mocy PM320 dla każdej długości fali z monochromatora. Widma EQE wyrażone są w jednostkach elektron na foton, określając procent padających fotonów zamienianych na elektron dla każdej badanej długości fal. Widma wydajności kwantowej również wykresłano w dziedzinie elektronowoltów, aby były wygodne do porównywania z widmami absorpcji. Mierzone było najlepsze ogniwo z całej próbki zweryfikowane wcześniej przez pomiary prądowo-napięciowe. Pomiar wykonywano jak najszybciej to możliwe, dopóki ogniwa miały wysoką sprawności, najczęściej następnego dnia po wytworzeniu.

3.6 Mikroskopia optyczna z kontrastem interferencyjno-różniczkowym

Morfologia warstw aktywnych ogniw słonecznych analizowana była za pomocą mikroskopii optycznej z kontrastem interferencyjno-różniczkowy (DIC) nazywanym również kontrastem Nomarskiego na cześć wynalazcy, polskiego fizyka Jerzego Nomarskiego.



Rys. 3.6 Schemat działania mikroskopii optycznej z kontrastem interferencyjno-różniczkowy [367]

Idea działania polega na podziale wcześniej spolaryzowanej liniowo wiązki pierwotnej światła (polaryzator 45°) na dwie wiązki (normalną i przesuniętą w fazie) przez pryzmat Wollastona. Obie wiązki przechodzą przez próbkę, a następnie ponownie przechodzą przez drugi pryzmat Wollastona, gdzie interferują ze sobą. Ostatecznie przechodzą przez końcowy polaryzator ustawiony pod kątem 90° w stosunku do wejściowego, przez co usuwana jest wiązka pierwotna, która nie uległa zmianie na próbce. Rejestrowane jest światło wynikające z przesunięcia fazowego dwóch wiązek przechodzących przez próbkę [367], [368].

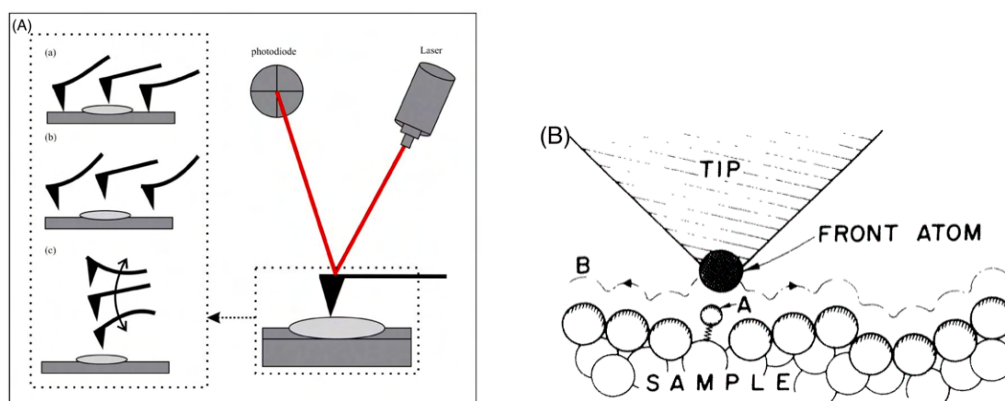
Technika ta pozwala na obrazowanie drobnych zmian grubości, składu, defektów, wytrąceń oraz zanieczyszczeń w przezroczystych lub częściowo przezroczystych cienkich warstwach materiałów. W niniejszej pracy badano obszar aktywny ogniwa skupiając się na części pokrytej metalową elektrodą od strony ITO. Dzięki temu można było również powiązać niską sprawność lub całkowite uszkodzenie jednego ze ogniw po analizie warstwy aktywnej. Typowo, w przedstawionych wynikach prezentowana jest morfologia ogniwa o najwyższej sprawności, a więc tego samego, dla którego analizowane są parametry elektryczne oraz charakterystyka prądowo-napięciowa.

Do pomiarów wykorzystywano mikroskop Nikon ECLIPSE ME600 wyposażony w kontrast Nomarskiego oraz cyfrową kamerę CCD DeltaPix 5MP. Podczas pomiaru ogniw z jednej serii

lub jednego badanego zagadnienia utrzymywany był stały nastaw kontrastu, dzięki czemu zmiana barwy na obrazach powiązana była z realną zmianą w próbce (np. składu). Najczęściej stosowano powiększenie 5-krotne, co dawało obraz całego ogniwa na jednym zdjęciu, a w celu lepszego obrazowania pojedynczych wytrąceń korzystano też z 10-krotnego i 20-krotnego powiększenia.

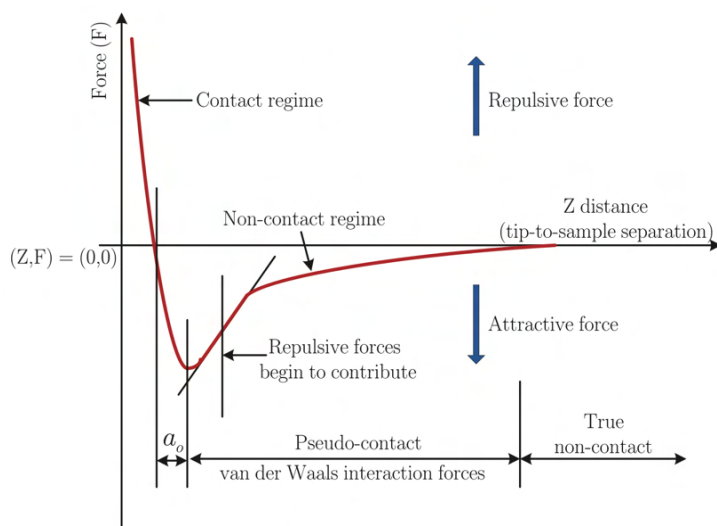
3.7 Mikroskopia sił atomowych

W celu analizy powierzchni warstwy aktywnej w nanometrycznej skali oraz separacji faz donor:akceptor próbki ogniw słonecznych obrazowane były za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM). Mikroskopia AFM działa dzięki cienkiej sondzie skanującej mającej ostry czubek o wielkości kilku atomów, teoretycznie nawet tylko jednego atomu [369]–[371].



Rys. 3.7.1 A. Schemat działania mikroskopii sił atomowych: (a) tryb kontaktowy (b) tryb bezkontaktowy (c) tryb przerywanego kontaktu [369]. B. Przykład oddziaływania atomu/atomów sondy AFM z atomami powierzchni próbki [370]

Ostrze sondy zamocowane jest na elastycznej dźwigni, tak że podczas pomiaru mierzy się odchylenie sondy z położenia równowagi za pomocy wiązki lasera odbitej od sondy i padającej na detektor XY (rys. 3.7.1). Sygnał z detektora przeliczany jest na odchylenie dźwigni w osi poziomej oraz w bardziej zaawansowanych badaniach na skręt torsyjny dźwigni. Dźwignia, na której osadzona jest sonda, wyposażona jest również w system piezoelektryczny, który reguluje wysokość igły z nanometryczną dokładnością.



Rys. 3.7.2 Schemat oddziaływań sonda-próbka w mikroskopii AFM [371]

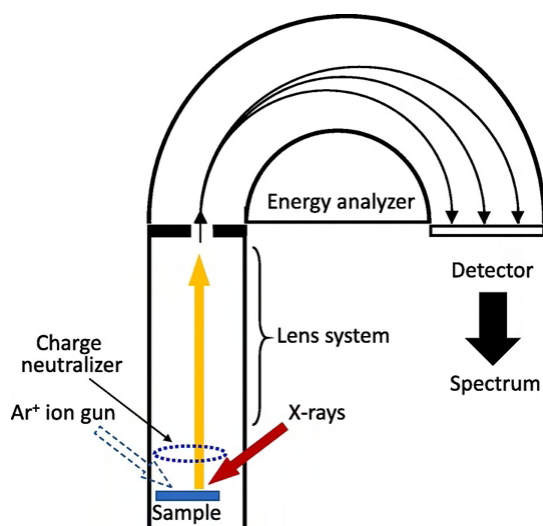
W zależności od oddziaływań sonda-próbka (rys. 3.7.2): sonda jest odpychana od próbki (małe odległości i siły odpychające między elektronami próbki i sondy) lub sonda jest przyciągana do próbki (duże odległości i oddziaływania przyciągające van der Waalsa próbki i sondy). Zbierany jest sygnał z każdego punktu próbki, gdy sonda skanuje powierzchnię linia po linii w płaszczyźnie XY, a ugięcie dźwigni przetwarzane jest na sygnał wysokości.

Rozróżnia się trzy podstawowe tryby pracy mikroskopu AFM w zależności od ruchu sondy w osi pionowej: tryb kontaktowy, tryb bezkontaktowy oraz tryb przerywanego kontaktu (rys. 3.7.1A - a, b, c). W trybie kontaktowym sonda przesuwana się bezpośrednio po próbce i ugina się dźwignia, gdy napotyka na wzniesienie lub obniżenie w próbce. Taki pomiar jest szybki, lecz sonda może uszkodzić delikatne próbki lub sonda może zostać uszkodzona bądź zabrudzona [372]. Tryb bezkontaktowy polega na skanowaniu powierzchni próbki sondą umieszczoną w pewnej odległości od próbki i ugięcia dźwigni mają związek z przyciągającymi siłami np. od wypukłości na próbce. Zaletami tego trybu jest brak możliwości uszkodzenia próbki i sondy, ale pomiar jest wolny i w niższej rozdzielczości oraz można dostawać dodatni sygnał od kropelek cieczy na powierzchni próbki np. skroplonej pary wodnej z powietrza. Istnieje również modyfikacja trybu bezkontaktowego, gdzie układ sprzężenia zwrotnego i mechanizm piezoelektryczny utrzymuje stałą wysokość próbka-sonda, co częściowo poprawia rozdzielczość. Najczęściej stosowanym trybem i używamy w moich badaniach jest tryb przerywanego kontaktu, gdzie sonda wprowadzana jest w drgania własne przez układ piezoelektryczny. Zmiany w wysokości próbki przekładane są na zmianę częstotliwości drgań sondy oraz istnieje możliwość detekcji przesunięcia w fazie drgania sondy, co ma bezpośredni związek ze zmianą parametrów fizycznych skanowanego materiału (np. zmiana składu, zmiana materiału, zmiana struktury krystalicznej, ...). Tryb przerywanego kontaktu łączy w sobie

wszystkie zalety, wysoką rozdzielczość oraz niskie prawdopodobieństwo uszkodzenia próbki lub sondy.

Badane były próbki warstw aktywnych używanych również do pomiarów widm absorpcji (rozdział 3.4) oraz nieenkapsulowane ogniwa w obrębie poza metalowymi elektrodami. Badania wykonywano mikroskopem AFM Bruker Dimension HPI w trybie przerywanego kontaktu (tapping-mode) używając sondy RTESP-300 40 N/m. Zbierane były dane topografii (wysokości) oraz przesunięcia fazowego (powiązanym z różnicami w składzie powierzchni) na obszarze w zakresie 0,5 - 5 μm . Dane analizowane były za pomocą programu Gwyddion wykreślając mapy topografii i przesunięcia fazowego oraz obliczając średnią chropowatość powierzchni RMS z map topografii.

3.8 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

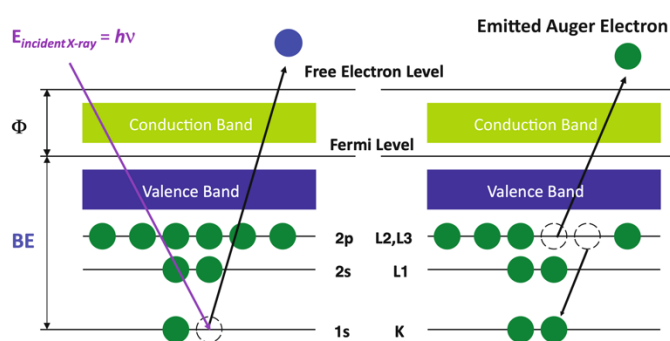


Rys. 3.8.1 Schemat budowy rentgenowskiego spektroskopu fotoelektronów [373]

Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS) jest techniką analityczną polegającą na oświetlaniu próbki promieniowaniem rentgenowskim wybijającym elektrony z atomów próbki, których energiach jest następnie odczytywana przez analityzator. Energia wybitych elektronów niesie informacje zarówno o pierwiastkach, z jakich próbka się składa oraz ich procentowej zawartości, ale również o rodzajach wiązań atomowych jakie tworzą te pierwiastki.

Komora XPS składa się z komory próżniowej o wysokiej próżni 10^{-7} - 10^{-9} Torra, aby wyeliminować pochłanianie wiązki rentgenowskiej przez molekuły powietrza oraz zniwelować rozpraszanie wiązki elektronów wybitych w próbce w drodze do analityzatora. Uproszczony schemat układu XPS przedstawiony został na rys. 3.8.1. Próbkę umieszczane są w komorze przez próżniową komorę załadowczą, co pozwala na utrzymywanie wyższej próżni w komorze

głównej. Próbkę umieszcza się na przesuwającym stoliku, aby podczas jednego procesu można było zmierzyć kilka próbek lub kilku miejsc na jednej próbce. Próbkę oświetla się promieniowaniem rentgenowskim pod kątem około 45° , najczęściej z emisji katodowej glinu lub magnezu. Działo rentgenowskie chłodzone jest cieczą w celu odprowadzenia generowanego ciepła. Elektronów wybitych z próbki przechodzą przez soczewki magnetyczne i kierowane są na półsferyczny analizator. Półsferyczny analizator składa się z dwóch elektrod tworząc w ten sposób kondensator. Do elektrod przykładane jest napięcie przez co trajektoria elektronów zostaje zakrzywiona i podążają po kształcie analizatora. W zależności od energii kinetycznej elektrony zostają zakrzywione po okręgach o różnej średnicy. Na wyjściu analizatora znajduje się mała apertura przepuszczająca tylko elektrony o ściśle określonej energii (promieniu zakrzywienia trajektorii elektronów w analizatorze). Elektrony o wybranej energii przechodzą przez szczelinę i padają na detektor, gdzie są rejestrowane. Analizator zmienia kąty odchylenia elektronów, przez to przemiatane są elektrony w całym zakresie energii, a detektor zbiera sygnał, który zamieniany jest na widmo intensywności sygnału (liczba zliczeń) w funkcji energii wiązania elektronów (E_{binding}). Widmo XPS typowo przedstawia się z malejącą skalą energii na osi OX.



Rys. 3.8.2 Schemat wybijania elektronów z wewnętrznych powłok oraz elektronów Auger'a [374]

Pomiary XPS są techniką powierzchniową, ponieważ wiązka promieniowania rentgenowskiego wchodzi tylko około 5 nm w głąb próbki i tylko z tego obszaru wybijane są elektrony (im głębiej tym mniejsza intensywność promieniowania rentgenowskiego i tym mniejsza emisja oraz im głębiej tym bardziej wybite elektrony rozpraszają się na elektronach z atomów bliżej powierzchni). Podczas pomiaru XPS dochodzi do dwóch charakterystycznych emisji elektronów po naświetlaniu promieniowaniem rentgenowskim. Pierwsze, najczęściej badane, to wybijanie elektronów z wewnętrznych powłok atomowych (o wyższej energii wiązania). Drugim mechanizmem jest wybijanie elektronów z wyżej położonych powłok atomowych, zwanych elektronami Auger'a (niższa energia wiązania). Energia wiązania określa

różnice energii między poziomem elektronu, a energią Fermiego. Oba mechanizmy opisać można równaniem (3.8.1) na energię wiązania elektronów na powłoce atomowej (E_{binding}),

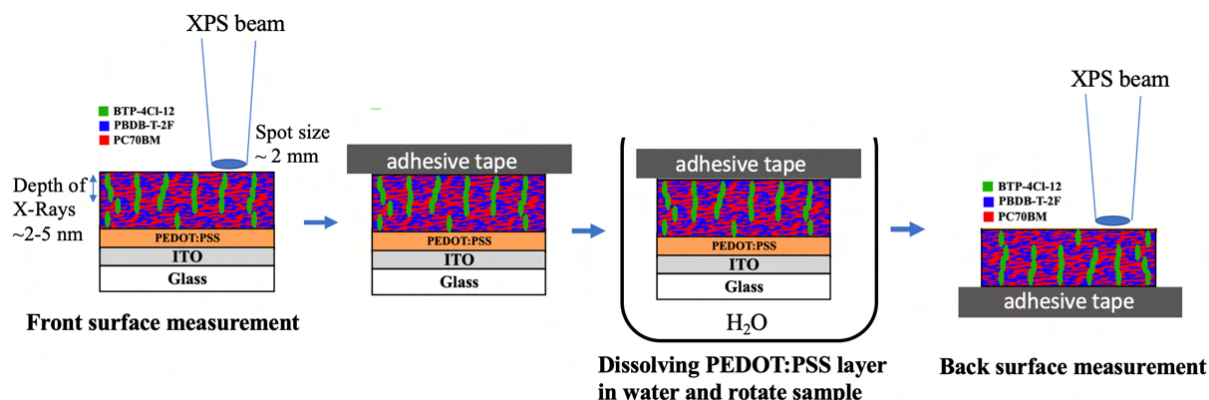
$$E_{\text{binding}} = h\nu - E_{\text{kin}} - \Phi \quad (3.8.1)$$

gdzie: $h\nu$ jest energią oświetlającego próbkę promieniowania rentgenowskiego, E_{kin} to energia kinetyczna wybitych elektronów, a Φ - energią Fermiego. Pokazuje to, że energia rejestrowanych pików XPS zależy od materiału katody użytej w dziale rentgenowskim. Literaturowe piki wyrażone są w zależności od użytej katody i wiąże się z tym dodatkowa własność techniki XPS. Dla piku, którego nie da się jednoznacznie zidentyfikować podczas pomiarów przy pomiarach pobudzania jedną anodą, po zastosowaniu drugiej anody linie się przesuwają i rozdzielają, co z całkowitą pewnością pozwala na identyfikację linii atomowej.

Z widm XPS można czerpać wiele informacji. Z maksimum energii emisji danego piku można powiązać dany pik z pierwiastkiem, z którego atomu nastąpiła emisja. Określa to rodzaj pierwiastków, z których składa się próbka. Odczytując pole pod pikiem możemy opisać procentową zawartość danego pierwiastka w próbce. Jednak piki XPS zawierają składowe w zależności od tego, ile różnych wiązań atomowych tworzy dany atom w próbce. Wiązania atomowe przesuwają energię wiązania o niewielkie wartości. Następnie z tablic literaturowych odczytywany jest rodzaj wiązań atomowych (jeśli energie są od siebie wystarczająco różne i nie nakładają się na siebie). Przydatne jest to podczas analizy np. próbek organicznych, gdzie możliwa jest duża liczba różnych wiązań atomowych tego samego pierwiastka. Dodatkowo badać można procesy zmian zachodzących w próbce np. podczas degradacji próbki, gdzie tworzone są nowe wiązania np. z tlenem z powietrza, a inne wiązania są degradowane.

Podczas moich badań XPS zainspirowałem się artykułami naukowymi [14], [24], [271], [375], gdzie badane były powierzchnie warstw aktywnych, aby wyznaczyć zawartość donorów i akceptorów po jednej ze stron warstwy aktywnej. Pozwala to na określenie separacji faz w warstwie aktywnej (gradientu rozłożenia donora i akceptora wzdłuż grubości warstwy). Najważniejszym założeniem tej idei jest spełnienie warunku, że wyznaczane materiały donorowe lub akceptorowe posiadają w swojej molekułe charakterystyczny pierwiastek np. chlor, fluor lub azot, którego nie posiada reszta składników warstwy aktywnej. Mierząc sygnał od charakterystycznego atomu dla warstwy czystego składnika, a następnie w mieszaninie możemy obliczyć procentową zawartość tego składnika na powierzchni warstwy aktywnej. Intensywność pików XPS zależy również od ustawienia działu rentgenowskiego, wysokości próbki, jakości próżni w komorze głównej oraz innych czynników, które zmieniają się z między pomiarami. Dlatego potrzebne jest unormowanie pomiarów o te czynniki. Metodą na to jest

pomiar sygnału od pierwiastka, którego zawartość praktycznie się nie zmienia, w przypadku próbek organicznych np. węgla.



Rys. 3.8.3 Schemat pomiarów separacji faz donor-akceptor warstwy aktywnej (gradient składników) metodą XPS

W moich badaniach badano separację faz donor-akceptor w trójskładnikowej warstwie aktywnej PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych dodatków do rozpuszczalnika. Zmierzone zostały warstwy czystych składników oraz obie powierzchnie (górną i dolną) mieszanin warstw aktywnych (rys. 3.8.2). Materiał donorowy PBDB-T-2F zawiera charakterystyczny pierwiastek fluor, natomiast akceptor BTP-4Cl-12 chlor. Sygnał od węgla użyty został jako normalizacja i wyznaczono zawartość donor PBDB-T-2F i akceptora BTP-4Cl-12 po obu stronach warstwy aktywnej. Drugi akceptor PC₇₀BM zawiera wyłącznie atomu węgla, tlenu i wodoru, a więc nie zawiera charakterystycznych pierwszaków i jego zawartości nie można ustalić tą techniką. Znając natomiast procentową zawartość PBDB-T-2F i BTP-4Cl-12, może obliczyć zawartość PC₇₀BM [271].

Próbki do pomiarów XPS oraz same pomiary XPS wykonane zostały w Conn Center for Renewable Energy Research będącego częścią University of Louisville w Kentucky w USA podczas mojego stażu naukowego pod opieką dr. Jacka Jasińskiego.

Próbki do pomiarów XPS wykonywane były tak samo jak badane trójskładnikowe ogniwa PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) w konfiguracji prostej (ITO/PEDOT:PSS/ /warstwa_aktywna) bez napylonej elektrody Al, aby pozostał swobodny dostęp do warstwy aktywnej. Na tak przygotowanych próbkach z różnymi dodatkami do rozpuszczalników wykonywano pomiary XPS górnej powierzchni warstwy aktywnej. Po skończonym pomiarze, próbki wyjmowano z komory próżniowej w celu przygotowania drugiej dolnej powierzchni warstwy aktywnej do pomiarów. Do górnej powierzchni warstwy aktywnej przyklejano taśmę Scotch Magic Tape na całej powierzchni i taką próbkę zanurzano w wodzie destylowanej na 10 min w celu rozpuszczenia warstwy PEDOT:PSS, po czym warstwa odklejała się przy drobnym

ruchu od szklanego podłoża z ITO (technika lift-off), a na taśmie pozostała sama warstwa aktywa z odsłoniętą dolną powierzchnią (wcześniej przylegająca do PEDOT:PSS). Próbki dolnej powierzchni warstwy aktywnej na taśmie ponownie umieszczano w komorze próżniowej i wykonywano pomiary XPS.

Układ XPS składał się z systemu analizy powierzchni VG Scientific MultiLab 3000 wyposażonego w hemisferyczny analizator energii elektronów CLAM4 ustawiony pod kątem 54,7° do próbki. Używana była wyłącznie lampa z anodą Al, zasilana napięciem 15 kV i ustalonym prądem emisji 10 mA. Próbki wzbudzone były nie-monochromatyczną wiązką Al K α o energii $h\nu = 1,4866$ keV. Pomiary prowadzone były pod ciśnieniem 10^{-9} Torra. Dla każdej próbki wykonywany był szeroki skan w zakresie energii wiązania 1000 - 0,4 eV, aby wstępnie ocenić z jakich pierwiastków składa się próbka. Następnie wykonywano precyzyjne skany w zakresie najistotniejszych pików od badanych pierwiastków: F(1s), O(1s), N(1s), C(1s), Cl(2p), S(2s). Do identyfikacji pików XPS oraz odczytania literaturowych czynników wrażliwości atomowej (atomic sensitivity factors) i wartości rozczepień spin-orbita dla orbitali elektronowych p (przypadek chloru 2p) korzystano z książki „Handbook of X-rays Photoelectron Spectroscopy” [376]. Do analizy widm XPS używano oprogramowania XPSPEAK41 stosując odejmowane tło metodą Shirley’a oraz dopasowując do pików składowe Gaussa. Z dopasowań do pojedynczych pików od badanych pierwiastków odczytywano powierzchnie pod pikiem (Area), używaną do dalszych obliczeń. Pomiary XPS wykonano dla górnej powierzchni czystych warstw materiałów półprzewodnikowych (PBDB-T-2F, BTP-4Cl-12 i PC₇₀BM) oraz dla obu powierzchni (górnej i dolnej) trójskładnikowych warstw aktywnych PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) z różnymi dodatkami do rozpuszczalnika (brak dodatku, 3%DIO, 5%CBA, 3%NMP, 2%CN, 1,5+NMP+1,5%CN).

Z pomiarów XPS wyznaczano zawartość donora PBDB-T-2F oraz akceptora BTP-4Cl-12 po obu stronach warstwy aktywnej, zakładając fluor i chlor jako charakterystyczne pierwiastki odpowiednio dla PBDB-T-2F i BTP-4Cl-12 oraz sygnał od węgla jako czynnik normujący. We wzorach 3.8.2 i 3.8.3 przedstawiono zależności określające ułamkową zawartość charakterystycznego atomu fluoru i chloru w stosunku do referencyjnego węgla. Stosunki podzielone są przez odpowiednie czynniki wrażliwości atomowej.

$$\frac{\text{Number of F atoms}}{\text{Number of C atoms}} = \frac{\text{Area}_F}{\text{Area}_C} \times \frac{\text{Sensitivity factor for C}}{\text{Sensitivity factor for F}} \quad (3.8.2)$$

$$\frac{\text{Number of Cl atoms}}{\text{Number of C atoms}} = \frac{\text{Area}_{Cl}}{\text{Area}_C} \times \frac{\text{Sensitivity factor for C}}{\text{Sensitivity factor for Cl}} \quad (3.8.3)$$

Następnie, aby wyznaczyć procentową zawartość donora PBDB-T-2F i akceptora BTP-4Cl-12, na powierzchni warstwy aktywnej wyprowadzono wzory 3.8.4 i 3.8.5 dzieląc stosunek sygnału dla charakterystycznego pierwiastka i referencyjnego węgla dla pomiarów mieszaniny trójskładnikowej warstwy aktywnej przez stosunek zmierzony dla warstwy czystego materiału. Po podzieleniu czynniki wrażliwości atomowej się skracają.

$$[\text{PBDB-T-2F}] = \frac{\text{Area}_F(\text{ternary layer})}{\text{Area}_C(\text{ternary layer})} \div \frac{\text{Area}_F(\text{pure PBDB-T-2F})}{\text{Area}_C(\text{pure PBDB-T-2F})} \times 100\% \quad (3.8.4)$$

$$[\text{BTP-4Cl-12}] = \frac{\text{Area}_{Cl}(\text{ternary layer})}{\text{Area}_C(\text{ternary layer})} \div \frac{\text{Area}_{Cl}(\text{pure BTP-4Cl-12})}{\text{Area}_C(\text{pure BTP-4Cl-12})} \times 100\% \quad (3.8.5)$$

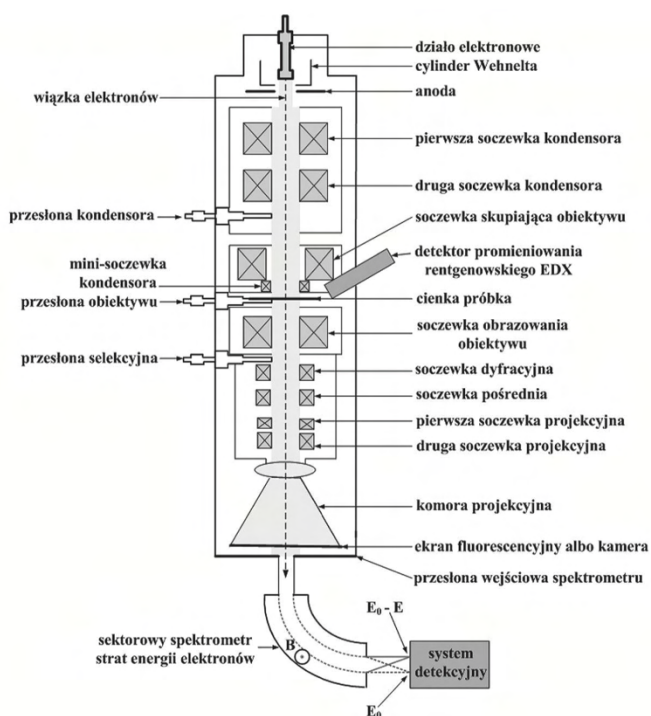
Zawartość akceptora PC₇₀BM nieposiadającego charakterystycznego atomu obliczono ze wzoru (3.8.6), znając zawartości pozostałych składników warstwy aktywnej.

$$[\text{PC}_{70}\text{BM}] = 100\% - [\text{PBDB-T-2F}] - [\text{BTP-4Cl-12}] \quad (3.8.6)$$

Obliczenia wykonano dla całej serii próbek: górnych i dolnych powierzchni warstw aktywnych PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) z 6 różnymi dodatkami do rozpuszczalnika. Podobne obliczenia opublikowane zostały również dla badań wpływu dodatków do rozpuszczalników [271].

3.9 Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) jest metodą obrazowania przy pomocy wiązki elektronów przechodzących przez próbkę. Pozwala to na oglądanie przekrojów próbek zarówno nieorganicznych, jak i organicznych oraz próbek biologicznych. Do wad mikroskopii TEM trzeba zaliczyć problem z przygotowaniem próbek, które muszą mieć grubość maksymalnie kilkunastu nanometrów, co jest kłopotliwe i czasochłonne w porównaniu do częściej stosowanej skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), gdzie obrazowana jest powierzchnia, a więc przygotowanie próbek jest znacznie mniej pracochłonne. W mikroskopii TEM, tak samo jak SEM, do obrazowania wykorzystywane są elektrony przyspieszone do wysokich energii. W mikroskopach optycznych wykorzystywane jest światło widzialne, a więc i maksymalna rozdzielczość porównywalna jest z długością fali światła (można przyjąć około 500 nm). Dla wiązki elektronów przyspieszonych napięciem 100 kV długość fali wynosi 0,004 nm, a więc efektywna rozdzielczość wynosi ułamki nanometra (dla napięcia 100 kV rozdzielczość około 0,2 nm [377]).



Rys. 3.9.1 Schemat budowy transmisyjnego elektronowego z detektorem EDS [377]

Mikroskop TEM składa się z kolumny, w której utrzymywana jest wysoka próżnia rzędu 10^{-6} Torra (minimum 10^{-4} Torra), aby zapewnić elektronom swobodny ruch w mikroskopie bez rozpraszania na molekułach powietrza. Elektrony wytwarzane są podczas termoemisji z

wolframu lub obecnie bardziej typowo w dziale emisji polowej. Następnie elektrony przyspieszane są napięciem między katodą i anodą. Im wyższe napięcie, tym wyższa energia elektronów, a więc i wyższa rozdzielczość (mniejsza długość fali), jednak zbyt duża energia elektronów może uszkodzić wrażliwe próbki. Typowo używa się napięć przyspieszających z zakresu 100 - 300 kV, jednak w przystosowanych mikroskopach ta wartość może przekraczać 1 MV. Dla wrażliwych próbek np. biologicznych często napięcie zmniejsza się do poziomu 1 kV. Następnie wiązka elektronowa przechodzi przez serię elektromagnetycznych soczewek, gdzie jest kolimowana oraz ogniskowana do rozmiaru około 1 μm i może zostać jeszcze skupiona przez obiektywy kondensatorowe. Tak uformowana wiązka elektronów pada na badaną próbkę, przechodząc przez nią, po czym trafia ponownie na serie elektromagnetycznych soczewek, które formują wiązkę przechodzącą, powiększają obraz oraz wybierają obrazowany obszar próbki i kierują wiązkę na detektor, najczęściej matrycę CCD. Obserwacja obrazu i zmiana parametrów odbywają się przez komputer.

W mikroskopie TEM obserwuje się różnicę w przechodzeniu elektronów przez różne obszary próbki. Wpływ na transmisję elektronów mają zmiany grubości próbki, zamiany gęstości (różne materiały), zmiany pierwiastków jakie zawiera próbki (im cięższe pierwiastki tym mniejsza transmisja i ciemniejszy obraz). Mikroskopy TEM czule są również na zmiany w strukturze krystalicznej (kontrast dyfrakcyjny), a nawet na kwantowo-mechaniczne różnice w próbce (kontrast fazowy).

Przygotowanie próbek do mikroskopii TEM polega na pocienianiu preparatu, aby jego grubość nie przekraczała kilkuset nanometrów. Jednym ze sposobów jest wstępne pocienianie próbki materiałami ciernymi, a następnie ostateczne pocienienie próbki w badanym obszarze za pomocą zogniskowanie wiązki jonów (FIB). Drugim ze sposobów najczęściej używanym dla próbek organicznych i biologicznych jest zatopienie próbki w żywicy i pocięcie jej na kilkuset nanometrowe plastry przy użyciu mikrotomu

Dodatkowym elementem mikroskopu TEM jest detektor promieniowania rentgenowskie EDS (spektroskopia dyssypacji energii rentgenowskiej), zwany również EDX. Detektor EDS umieszczony jest nad badaną próbką. Padające elektrony wybijają elektrony z atomów próbki, czemu towarzyszy emisja promieniowania rentgenowskiego charakterystycznego dla konkretnych pierwiastków. Emitowane promieniowanie rentgenowskie trafia do spektrometru EDS określającego energie wyemitowanych fotonów. Badany obszar próbki jest skanowany i dla każdego punktu zapisywane jest widmo promieniowania rentgenowskiego. Następnie pikom emisji rentgenowskiej przypisywane są pierwiastki, z jakich nastąpiła emisja. Informacje zamienia się na mapę kolorów nakładaną na pierwotny obraz z mikroskopu pokazujący, gdzie dane pierwiastki znajdują się w próbce. Dla

konkretnych punktów na próbce można również określić zawartość procentową danych pierwiastków. Ograniczenia techniki to fakt, że spektroskopia EDS czuła jest na pierwiastki o wysokiej liczbie atomowej (ciężkie pierwiastki), więc niemożliwe jest rejestrowanie atomów wodoru i helu. Dodatkowo zdarza się, że obrazowane pierwiastki mają nakładające się na siebie rentgenowskie linie emisyjne, wtedy ich zawartości obarczone są większym błędem.

Próbki do przekrojów trójskładnikowych warstw aktywnych PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) wytworzonych na bazie różnych dodatków do rozpuszczalnika zostały przygotowane na podłożach elastycznych PET w konfiguracji PET/ITO/PEDOT:PSS/ PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM). Następnie ze środka każdej próbki wycięto małe paski o rozmiarze 7x3 mm. Przygotowano żywicę EMbed 812 składającą się z 50 ml polimeru EMbed 812, 31 ml DDSA (specjalnie destylowany bezwodnik bursztynowy n-dodecenyłu), 17 ml NMA (bezwodnik metylo-5-norborneno-2,3-dikarboksylowy) i 1,5 ml DMP-30 (2,4,6-tris(dimetyloaminometylo)fenol). Składniki dokładnie ze sobą wymieszano, aż żółta żywica stanie się prawie przezroczysta (około 15 min). W gotowej żywicy zatopiono próbki tak, że warstwa aktywna jednej próbki stykała się z podłożem kolejnej. Uformowano kapsułę z żywicy zawierającej próbki i utwardzono żywicę w piecu przez 24 h w temperaturze 60°C. Utworzoną kapsułę następnie wyszlifowano przy pomocy papieru ściernego, aby odsłaniać gładkie przekroje próbek. Tak przygotowaną kapsułę umieszczono w mikrotomie RMC PowerTome XL, gdzie wycięto przekrój o grubości 150 nm zawierający wszystkie badane warstwy i umieszczona go na pokrytej węglem (Holey Carbon) siateczce miedzianej o rozmiarze oczek 400 μ m. Porowaty węgiel zapewnia podparcie dla tak cienkiej warstwy, a jego pory pozwalają na przechodzenie skanującej wiązki elektronów przez próbkę.

Tak przygotowane próbki zostały zmierzone na elektronowym mikroskopie transmisyjnym FEI Talos F200X ze źródłem elektrów w postaci działa emisji polowej o możliwym napięciu przyspieszającym 80 - 200 keV, co przekłada się na maksymalną rozdzielczość 0,18 nm. Mikroskop wyposażony był w analizator pierwiastków Super-X EDS (zbierany był sygnał pierwiastków: F, N, S, Cl, O, In i Sn). Energia przyspieszania elektronów ustawiona była na 200 kV, a użyte powiększenie to 25100 X, co dawało obrazy obszarów o wielkości około 1000x600 nm². Pomiary wykonane były przez dr. Jacka Jasińskiego na University of Kentucky w Lexington w USA.

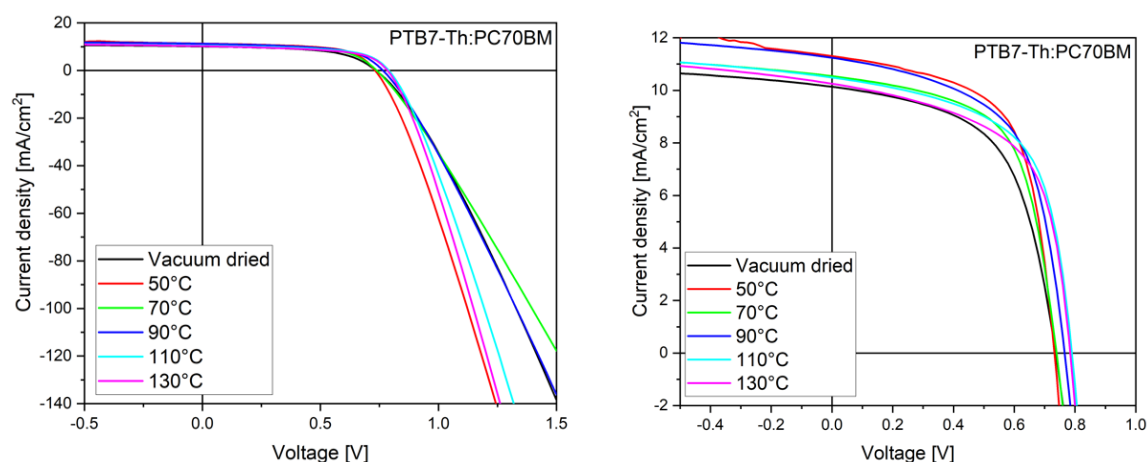
4. Wyniki doświadczalne

4.1 Wpływ wygrzewania warstwy aktywnej

Badania wygrzewania warstwy aktywnej miały zweryfikować dwie teorie poruszone w rozdziale 2.9 poświęcony wpływowi dodatków do rozpuszczalnika warstwy aktywnej. Najbardziej istotne jest czy i w jakiej temperaturze usunięte zostaną z warstwy aktywnej resztki rozpuszczalnika głównego (chlorobenzenu) i dodatków (DIO lub CN) po procesie spincoatingu warstwy aktywnej. Resztki rozpuszczalników mogą przyczyniać się do przyspieszonej degradacji ogniów przez wchodzenie w reakcje z półprzewodnikami organicznymi. Chlorobenzen ma dość niską temperaturę parowania 132°C oraz wysoką prężność par nasyconych, przez co jego usunięcie stosunkowo łatwe podczas wygrzewania (oraz częściowo możliwe w próżni w temperaturze pokojowej). Najbardziej problematycznymi podczas usuwania są dodatki do rozpuszczalnika, charakteryzujące się wyższymi temperaturami parowania niż termiczna wytrzymałość warstwy aktywnej (powyżej 220°C) oraz niższymi prężnościami par nasyconych. Szczególnie niekorzystne jest DIO, powodujące również najwyższą degradację albo z powodu problemów z usuwaniem, albo wyższej reaktywności. Drugą teorią jest wpływ wygrzewania na wydajność ogniów, ich parametry elektryczne oraz właściwości spektralne. Wygrzewania może przyczyniać się do poprawy separacji faz donor:akceptor, zmiany rozmiaru faz oraz powstawiania gradientu rozłożenia materiału.

Badania przeprowadzone zostały dla dwóch warstw aktywnych. Pierwszą stanowiła PTB7-Th:PC₇₀BM (2:3) o grubości 90 nm z bardziej stabilnym akceptorem fullerenowych i stosowano rozpuszczalnik CB+3%DIO. Drugą badaną warstwą aktywną było PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 (0,8:1) o grubości 120 nm z mniej stabilnym lecz bardziej wydajnym akceptorem niefullerenowym, gdzie stosowano rozpuszczalnik CB+2%CN. Dla obu warstw wykonano próbkę wysuszoną w próżni w temperaturze pokojowej (vacuum dried) oraz wygrzane w 50°C , 70°C , 90°C , 110°C i 130°C . Dokładnie przebadano wpływ wygrzewania na świeżo wykonane ogniwa oraz na ich temp degradacji w krótkich czasach rzędu godzin oraz długich czasach (przez 10 miesięcy).

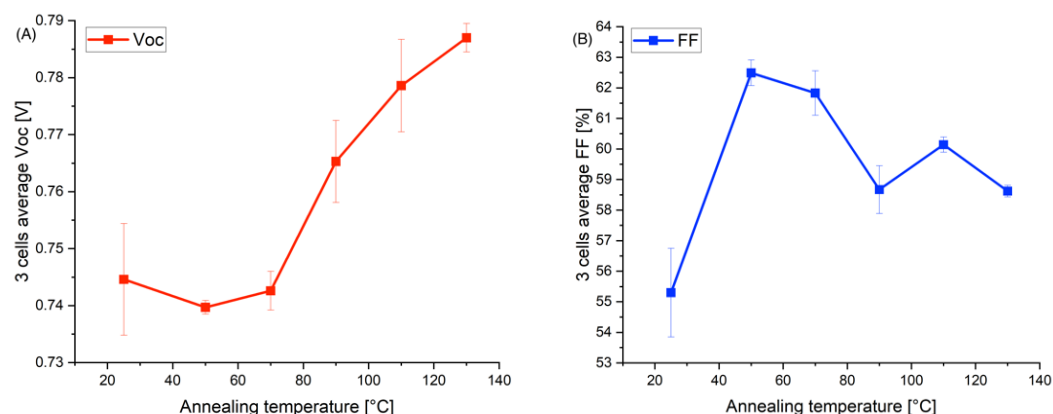
4.1a Ogniwa z warstwą aktywną PTB7-Th:PC₇₀BM



Rys. 4.1.1 Charakterystyki J-V ogniw w konfiguracji prostej z warstwą aktywną PTB7-Th:PC₇₀BM wygrzaną w różnych temperaturach

Tabela 4.1.1 Parametry elektryczne ogniw w konfiguracji prostej z warstwą aktywną PTB7-Th:PC₇₀BM wygrzaną w różnych temperaturach

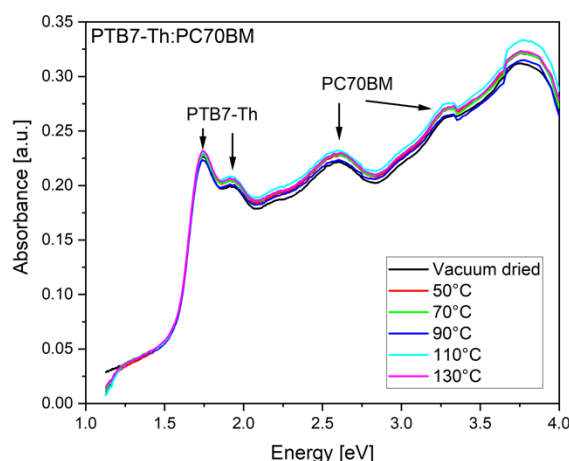
Próbka	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	R _s [Ω*cm ²]	R _{sh} [Ω*cm ²]	PCE [%]	3 cells Av. PCE [%]	8 cells Av. PCE [%]
PTB7-Th:PC ₇₀ BM								
Vacuum dried	0,736	10,1	57,0	4,52	635	4,257	4,082 ±0,140	3,587 ±0,508
50°C	0,732	11,3	62,0	2,84	615	5,126	5,096 ±0,021	4,871 ±0,277
70°C	0,739	10,5	60,9	5,87	676	4,741	4,463 ±0,203	4,253 ±0,404
90°C	0,766	11,2	58,4	4,76	567	5,029	4,968 ±0,054	4,601 ±0,383
110°C	0,790	10,5	59,8	3,05	606	4,953	4,809 ±0,129	4,643 ±0,169
130°C	0,784	10,3	58,8	2,69	524	4,732	4,619 ±0,082	4,493 ±0,124



Rys. 4.1.2 Zmiana napięcia obwodu otwartego V_{oc} (A) i współczynnika wypełnienia FF (B) ogniw PTB7-Th:PC₇₀BM w funkcji temperatury wygrzewania warstwy aktywnej (wartości średnie z 3 najlepszych pikseli)

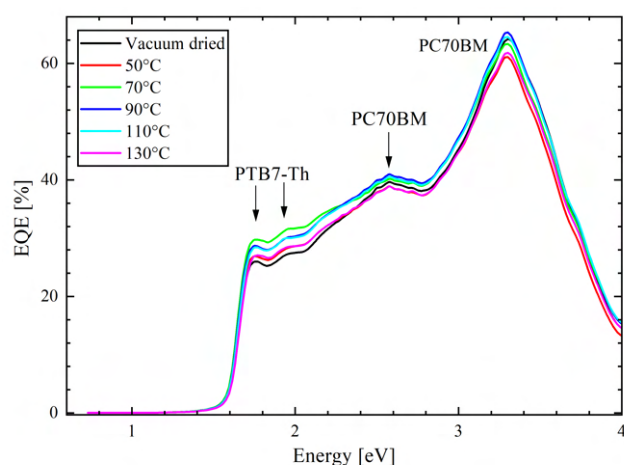
Wyniki pomiarów elektrycznych świeżo wykonanych ogniw PTB7-Th:PC₇₀BM dla różnych temperatur wygrzewania warstwy aktywnej przedstawiono na rys. 4.1.1 oraz w tabeli 4.1.1. Pierwsze co można zauważyć to fakt, że najniższą sprawność 4,3% osiągnęła próbka niewygrzana. Jej parametry elektryczne były zadawalające, szczególnie współczynnik wypełnienia na poziomie 57%. Wraz z wygrzewaniem obserwowano wzrost głównie współczynnika wypełnienia oraz spadek oporu szeregowego. Największy wzrost odbywał się przy wygrzewaniu w najniższej temperaturze 50°C, po czym następował powoli spadek FF. Może być to zarówno poprawa separacji faz donor:akceptor, jednak prawdopodobne jest że mogą być już to rezultat spowolnionej degradacji warstwy aktywnej po wygrzaniu, ponieważ od wykonania warstwy aktywnej do pomiaru mija około 1,5 godziny. W tym czasie próbka niewygrzana mogłaby się już w niewielkim stopniu zdegradować. Wraz z wygrzewaniem rośnie też generowana gęstość prądu, która też wynika z obu mechanizmów. Widoczny jest też stopniowy wzrost napięcia obwodu otwartego wraz z wygrzewaniem, szczególnie dla temperatur 90°C. Dla niewygrzanej próbki podczas pomiarów starzenia napięcie nieznacznie rośnie. A więc efekt wzrostu Voc wraz z temperaturą wygrzewania nie jest związany ze starzeniem się próbek, więc najprawdopodobniej wpływa na niego poprawa separacji faz donor:akceptor. Przebiegi średniego napięcia Voc i współczynnika wypełnienia FF w funkcji temperatury wygrzewania przedstawiono na rys. 4.1.2.

Ostatnim efektem widocznym wraz ze wzrostem temperatury jest spadek rozrzutu pomiarowego między pikselami pojedynczego ogniwa. Tym samym wygrzewanie poprawia powtarzalność ogniw. Najwyższą wydajność, 5,1% osiągnęła próbka wygrzana w 50°C, natomiast próbki wygrzane w 90°C i 110°C miały bardzo zbliżone sprawności (~5,0%). Współczynnik wypełnienia sięgał powyżej 60%, maksymalnie 62% dla próbki 50°C. Gęstość prądu Jsc wzrastała od 0,4 mA/cm² do 1,1 mA/cm². Ogniwo wygrzane w 70°C miało niższą wydajność (PCE = 4,7%) i najprawdopodobniej była to po prostu mniej udana próbka. Identyczną sprawność 4,7% uzyskała też próbka wygrzana w najwyższej temperaturze 130°C. Nie można jednoznacznie powiedzieć czy był to przypadek podczas wykonywania próbki, czy faktycznie jest to wartość temperatury, dla której występuje już obniżenie sprawności. Tylko ze względu na wydajność świeżo wykonanych ogniw, najbardziej optymalne jest wygrzewanie w temperaturze z zakresu 90 - 110°C.



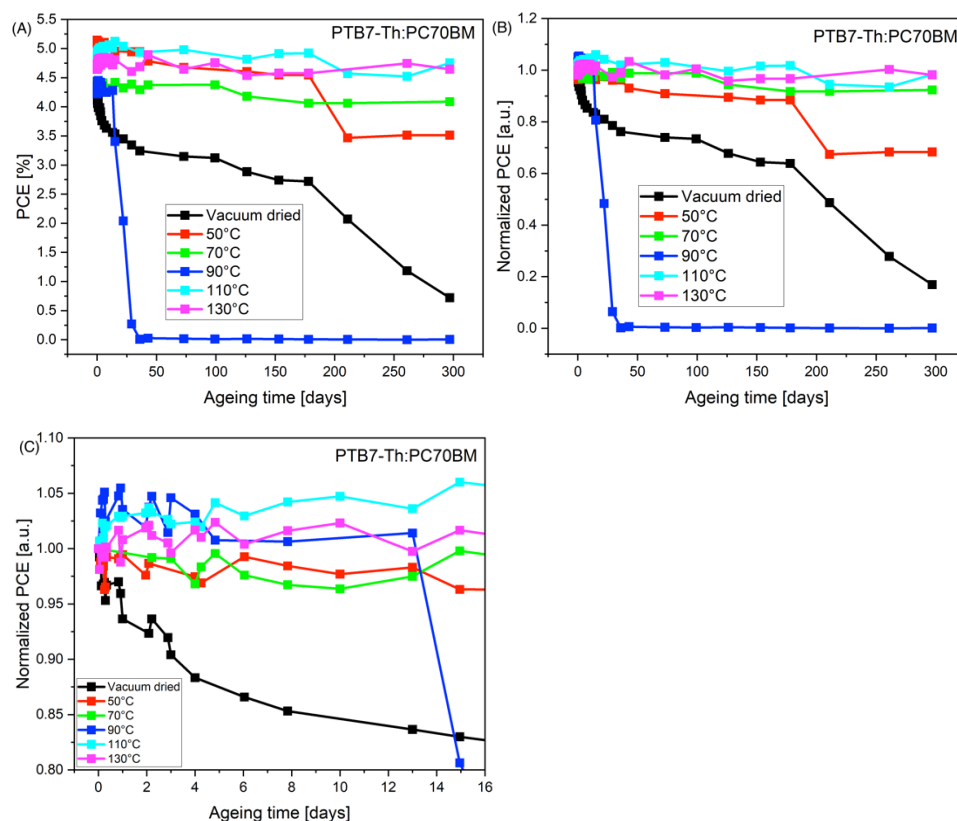
Rys. 4.1.3 Widma absorpcji warstwy aktywnej PTB7-Th:PC₇₀BM wygrzewanej w różnych temperaturach

Same warstwy aktywne PTB7-Th:PC₇₀BM nałożone na szklane podłoża podano badaniom spektroskopii absorpcyjnej w funkcji temperatury wygrzewania i zmierzone widma EQE przedstawiono na rys. 4.1.3. Widoczne jest krawędź absorpcji donora PTB7-Th przy 1.6 eV oraz silny wzrost absorpcji osiągający dwa maksima w 1,75 eV i 1,95 eV. Dla akceptora PC70BM widoczna są dwa maksima w wyższych energiach 2,6 eV i 3,4 eV. Dzięki temu całą warstwa PTB7-Th:PC₇₀BM ma prawie stałą absorbcję w zakresie 1,7 - 3,5 eV, absorbując dużą część promieniowania słonecznego z zakresu światła widzialnego i części bliskiego ultrafioletu. Na widmach nie jest widoczny żadne wpływ wygrzewania warstwy aktywnej, widma są na siebie prawie idealnie nałożone. Często obserwowana poprawa struktury krystalicznej polimeru objawiałaby się ostrzejszymi maksimami oraz ich nieco wyższą intensywnością [M2]. Można dzięki temu stwierdzić, że wygrzewania warstwy aktywnej z polimerem PTB7-Th wpływa tylko na separację faz donor:akceptor.



Rys. 4.1.4 Widma zewnętrznej wydajności kwantowych ogniw z warstwą aktywną PTB7-Th:PC₇₀BM wygrzaną w różnych temperaturach

Podobne informacje niosą pomiary widm wydajności kwantowej badanych ogniw przedstawione na rys. 4.1.4. Widoczne są te same piki co dla pomiarów spektroskopii absorpcyjnej. Pomiędzy próbkami wygrzаныmi w różnych temperaturach widoczne są tylko drobne zmiany w całkowitej intensywności widm związanych z różnymi wydajnościami próbek z pomiarów prądowo-napięciowych. Nie widoczne są na natomiast żadne inne zmiany widmie, które można by powiązać z wpływem wygrzewania. Wydaje się, że potwierdza to teorię, że wygrzewanie warstwy aktywnej zmienia tylko separację faz donor:akceptor.



Rys. 4.1.5 Wykresy starzenia na przestrzeni 300 dni dla ogniw prostych z warstwą aktywną PTB7-Th:PC₇₀BM wygrzaną w różnych temperaturach: A) wydajność PCE, B) unormowane PCE do pierwszego pomiaru, C) Powiększenie unormowanego PCE dla krótkich czasów

Tabela 4.1.2 Czasy degradacji T80 i T50 dla ogniw z warstwą aktywną PTB7-Th:PC₇₀BM wygrzaną w różnych temperaturach

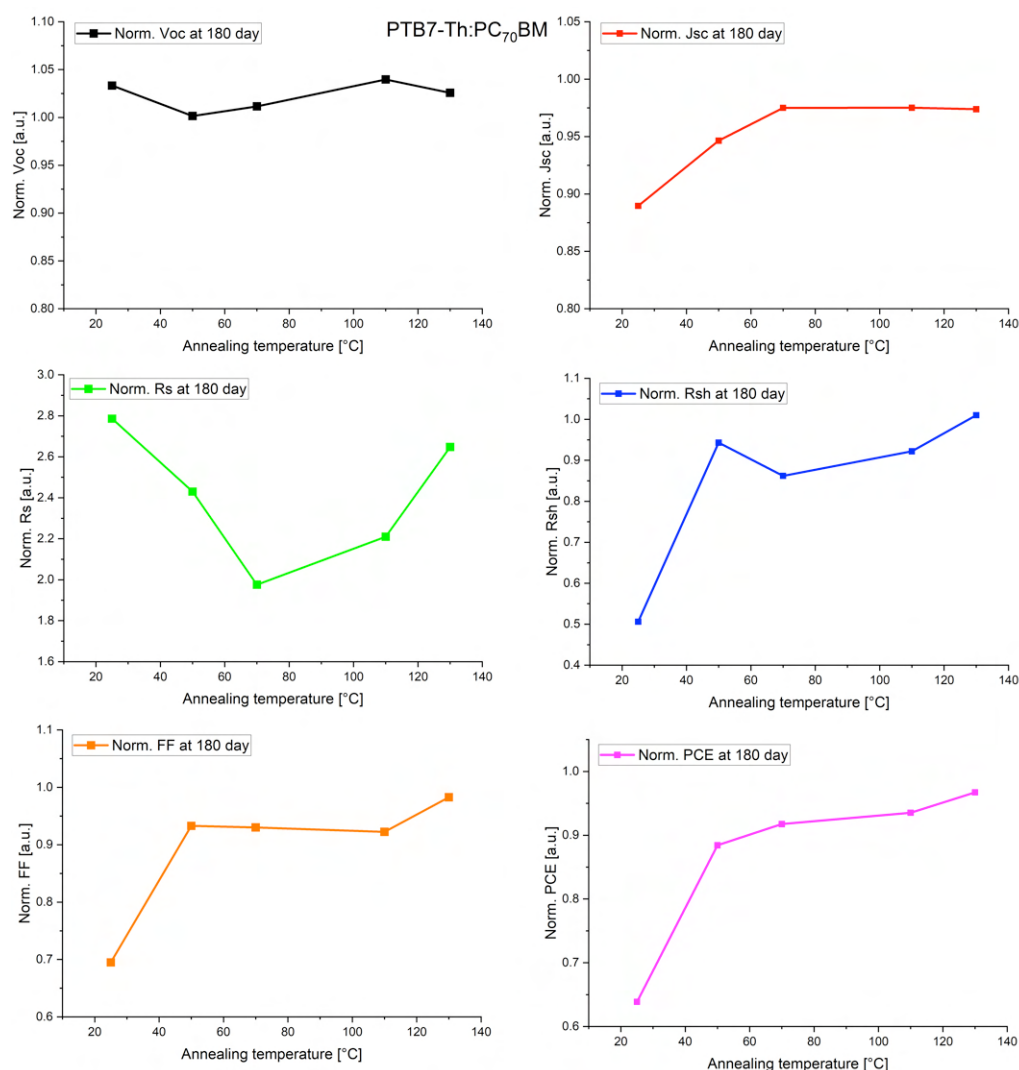
	Vacuum dried	50°C	70°C	90°C	110°C	130°C
T80 [dni]	25 (0,07 roku)	~500 (1,4 roku)	~1300 (3,5 roku)	-	~1200 (3,3 roku)	~2700 (7,4 roku)
T50 [dni]	~300 (0,8 roku)	~2200 (6 lat)	~5200 (14 lat)	-	~3500 (9,5 roku)	~8200 (22 lata)

Najbardziej istotnymi badaniami były pomiary starzeniowe wpływu wygrzewania warstwy aktywnej. Pomiary degradacji na powietrzu zaenkapsulowanych ogniw PTB7-Th:PC₇₀BM na przestrzeni 300 dni przedstawiano na rys. 4.1.5. Pierwsze zachowanie, które łatwo zauważyć to rozszczelnienie się części enkapsulacji w części próbek. Najbardziej gwałtowne było to w próbce 90°C, gdzie całkowite rozszczelnienie nastąpiło już 13 dnia po czym wydajność zmalowała do zera w przeciągu kilku dni. Dla próbki niewygrzanej również doszło do rozszczelnienia, najpierw delikatne po 100 dniu, a potem silnie po 180 dniu. Dla próbki 50°C w mniejszym stopniu doszło do rozszczelnienia po 180 dniu. W tego powodu do analizy czasów degradacji ograniczono się do pomiarów starzeniowych do 180 dnia. Wyznaczone przewidywane czasy degradacji T80 i T50 przedstawiono w tabeli 4.1.2.

Analizując pomiary starzeniowe widoczne jest, że próbka niewygrzana degraduje się znacząco szybciej, mając klasyczny zanik ekspotencjalny. Największy spadek widoczny jest w pierwszych godzinach oraz pierwszych dniach, kiedy to resztki rozpuszczalnika reagują z warstwami organicznymi. Następnie około 30-40 dnia, degradacja spowalnia prawdopodobnie przez zużycia się większości resztek rozpuszczalników. Próbka ta miała czas degradacji T80=25 dni oraz czas T50 przewidywany na około 300 dni, a po 180 dniach pozostało około 0,65 wydajności początkowej.

Dla wygrzanych próbek widać większą stabilność i zupełnie inny przebieg degradacji. Próbki wygrzane grupują się w jeden trend o praktycznie idealnej stabilności. Jedynie próbka pośrednia wygrzana w najniższej temperaturze 50°C wykazuje nieco większe tempo starzenia, zapewne przez obecność niewielkich ilości rozpuszczalnika. Po 180 dniach miała około 0,9 wydajności początkowej, a przewidywany czasy degradacji T80 i T50 wynosiły odpowiednio 1,4 roku i 6 lat. Od wygrzewania w 70°C degradacja jest już znikoma, dla wydaje się że dalsze zwiększanie temperatury delikatnie zwiększa stabilność. Dla tych próbek udział degradacji jest znikomy, ponieważ po 180 dniach pozostało około 0,95 - 0,98 wydajności początkowej, gdzie sama degradacja następuje wyłącznie w długich czasach. Czasy degradacji próbek wygrzanych w 70°C lub wyższych temperaturach wyniosły 3,3 - 7,4 lat dla T80 i aż 9,5 - 22 lata dla czasu T50, Widać ewidentny wzrost stabilności po wygrzaniu próbek oraz można z całą pewnością potwierdzi, że degradacja dla próbki niewygrzanej pochodziła od resztek rozpuszczalnika. Wskakują to również przebiegi, gdzie dla próbki niewygrzanej większość degradacji zachodzi w pierwszych dniach, a następnie degradacja spowolnia z racji zmniejszania się ilości resztek rozpuszczalnika. Wygrzane próbki natomiast są stabilne w pierwszych dniach, a niewielki spadek wydajności widoczny jest dopiero w setkach dni od wytworzenia i odpowiada starzeniu od niewielkiej ilości powietrza lub naturalnej degradacji materiałów organicznych.

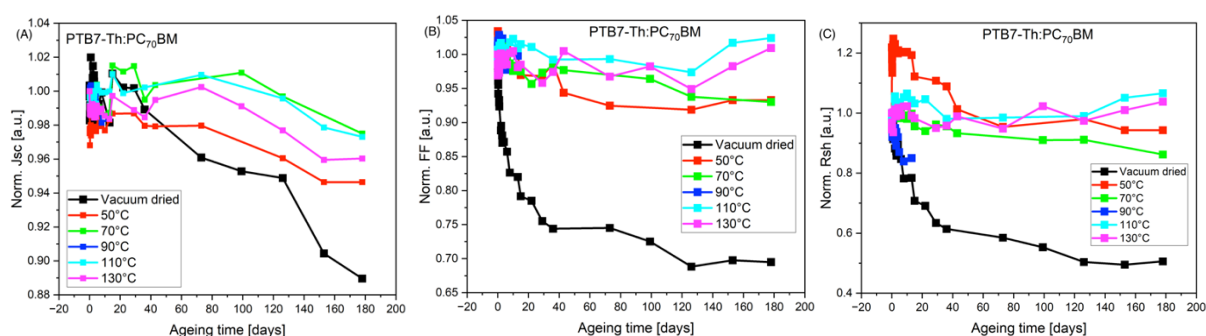
Z powodu uszkodzenia enkapsulacji próbki 90°C nie była ona brana pod uwagę przy analizie optymalnej temperatury wygrzewania. Najstabilniejsza była próbka o najwyższej temperaturze wygrzewania 130°C, co może wskazywać, że w niższych temperaturach nadal pozostawały śladowe ilości rozpuszczalników, jednak próbka 130°C miała zauważalnie niższą wydajność wejściową. Biorąc pod uwagę, zarówno wydajność wejściową, jak i badania starzeniowe wydaje się, że najbardziej optymalną temperaturą wygrzewania jest 90 - 110°C. W dalszych badaniach standardowo stosowano wygrzewanie warstw aktywnych w temperaturze 110°C.



Rys. 4.1.6 Unormowane parametry elektryczne z 180, dnia pomiarowego dla ogniw z warstwą aktywną PTB7-Th:PC₇₀BM wygrzaną w różnych temperaturach

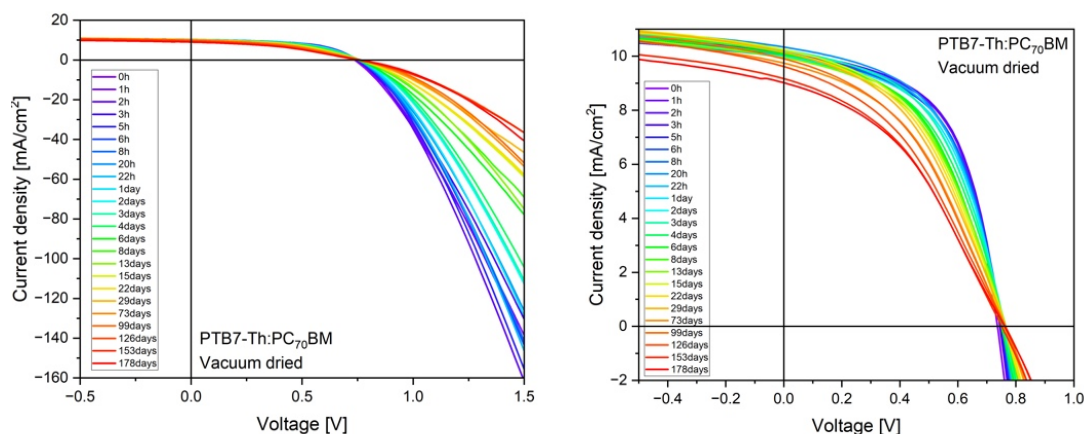
W celu dokładne przeanalizowania mechanizmu poprawy stabilności przez wygrzewani warstwy aktywnej wykreślono zależności wszystkich parametrów elektrycznych ogniw unormowanych w 180 dniu pomiarowym w funkcji temperatury wygrzewania (rys.

4.1.6). Napięcie obwodu otwartego nie różniło się znacząco między próbkami. Największe różnice widoczne są dla gęstości prądu J_{sc} oraz współczynnika wypełnienia, na który największy wpływ miał opór równoległy R_{sh} . Dla przebiegu współczynnika wypełnienia widać, gwałtowny wzrost z próbki niewygrzanej do próbki 50°C, po czym następuje wysycenie aż do temperatury 130°C. Największy wpływ potwierdzony jest przez przebieg samej wydajności PCE, która odwzorowuje przebieg FF. Współczynnik wypełnienia i opór R_{sh} powiązany jest z działaniem warstwy aktywnej: separacja ekscytonów i transport nośników. Zmiana po wygrzaniu wskazuje na degradację materiałów organicznych przez resztki rozpuszczalników. Taki sam wniosek niesie przebieg gęstości prądu J_{sc} , która wysycza się dopiero przy 70°C, co potwierdziły już wcześniejsze pomiary wskazujące, że wygrzewanie w 50°C usuwa większość, ale nie wszystkie resztki rozpuszczalników. Aby przyjrzeć się jak zmieniały się te najważniejsze parametry elektryczne (J_{sc} , FF i R_{sh}) w czasie dla różnych temperatur wygrzewania przygotowano ich przebiegi na Rys. 4.1.7.

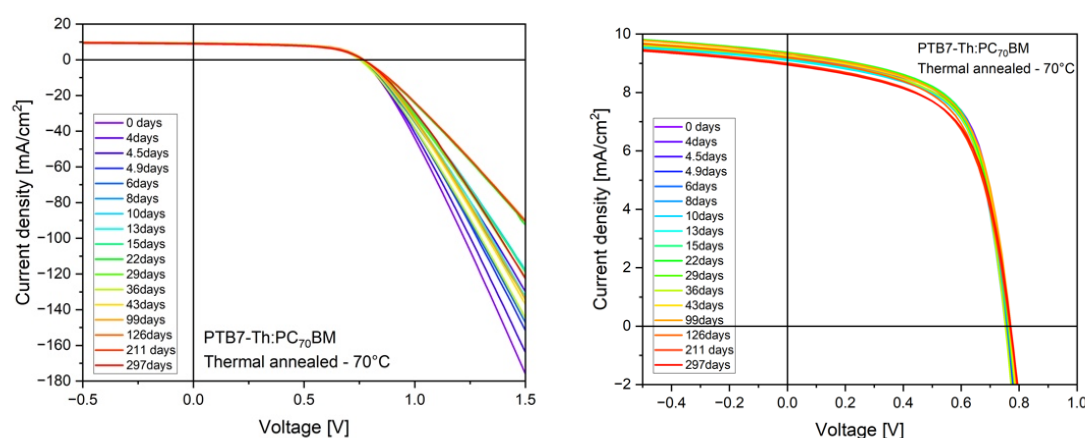


Rys. 4.1.7 Unormowane parametry elektryczne na przestrzeni 180 dni pomiarowych dla ogniw z warstwą aktywną PTB7-Th:PC₇₀BM wygrzaną w różnych temperaturach: A) gęstość prądu J_{sc} , B) współczynnik wypełnienia FF, C) opór równoległy R_{sh}

Na wykresie unormowanej gęstości prądu widać poprawę stabilności dla pierwszej wygrzanej próbki 50°C oraz następnej w 70°C, natomiast dla wyższych temperatur przebiegi są już podobne. Dla najlepszych próbek spadek generowanego prądu był już bardzo mały, zaledwie 2% po 180 dniach. Na wykresie współczynnika wypełnienia efekt ten jest jeszcze lepiej widoczny, gdzie różnice między próbkami wygrzanymi, a ogniwem niewygrzanym jest największa. Resztki rozpuszczalnika wpływają głównie na spadek FF, szczególnie w pierwszych 30-40 dniach. Wygrzane próbki są natomiast prawie idealnie stabilne, a w niektórych przypadkach (110°C i 130°C) współczynnik wypełnienia rośnie powyżej wartości z dnia pierwszego. Ta sama zależność widoczna jest też dla oporu równoległego, który jest przyczyną zmiany współczynnika wypełnienia.



Rys. 4.1.8 Charakterystyki J-V na przestrzeni 178 dni dla ogniwa PTB7-Th:PC₇₀BM z warstwą aktywną wygrzaną suszoną w próżni (temperatura pokojowa)

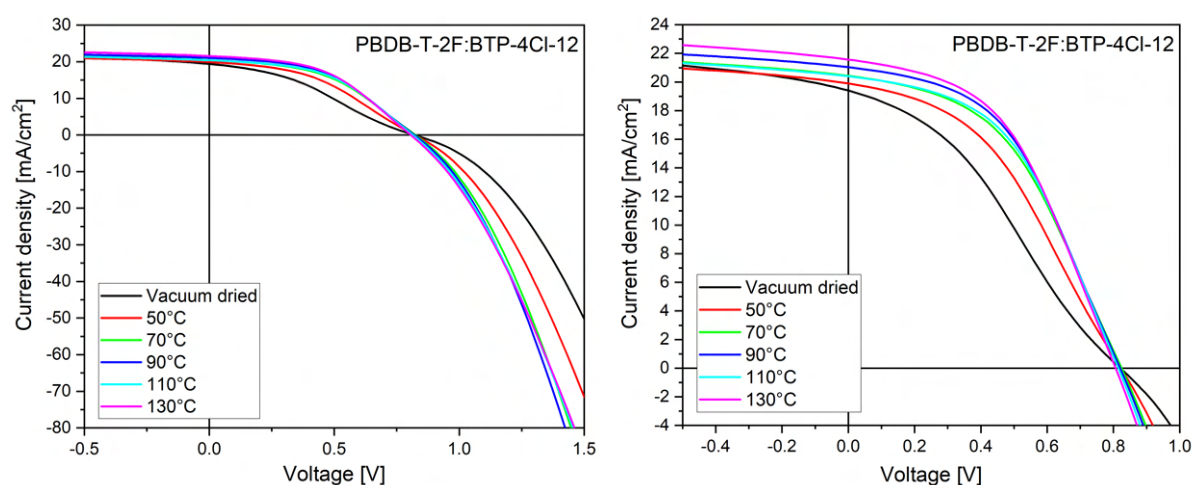


Rys. 4.1.9 Charakterystyki J-V na przestrzeni 297 dni dla ogniwa PTB7-Th:PC₇₀BM z warstwą aktywną wygrzaną w 70°C

Proces poprawy stabilności po wygrzewaniu warstwy aktywnej przedstawiono również w postaci surowych charakterystyk J-V dla kolejnych dni pomiarowych. Na wykresie dla próbki niewygrzanej (rys. 4.1.8) widoczna jest silna degradacja w postaci spadku prądu J_{sc} oraz spadku współczynnik wypełnienia, przez co krzywa zaznacza coraz mniejszą powierzchnię nad osiami współrzędnych (coraz niższa wydajność). Widoczny jest też duży wzrost oporu szeregowego w postaci wywłaszczania się krzywej diodowej w wysokich dodatnich napięciach. Dodatkowo można zaobserwować nietypowy wzrost napięcia V_{oc} wraz z czasem pomiarowym, jednak jest to wynik dużego wzrostu oporu szeregowego, który ma bardziej negatywny wpływ na współczynnik wypełnienia, niż korzyść płynąca z poprawy napięcia. Dodatkowo trzeba pamiętać, że V_{oc} jest maksymalnym teoretycznym napięciem, natomiast nie ma odbicia w punkcie pomocy maksymalnej, który bezpośrednio wpływa na wydajność ogniwa. Dla jednej wybranej wygrzanej próbki w 70°C (rys. 4.1.9) poprawa stabilności jest ewidentna. Krzywe w kolejnych dniach pomiarowych praktycznie nakładają się na siebie,

widoczne jest tylko wzrost oporu szeregowego, jednak znacząco mniejszy niż dla próbki niewygrzanej. Wzrost oporu szeregowego ma tutaj związek z naturalną degradacją materiałów organicznych oraz również wpływem powietrza (ogniwa enkapsulowane były na powietrzu i mogły wchłonąć pewną ilość powietrza oraz nawet sprawna enkapsulacja może nie chronić próbki w 100%). Dla próbki wygrzanej widoczny jest niewielki spadek generowanego prądu J_{sc} , który też powiązany jest z degradacją od powietrza lub naturalnym starzeniem się organicznych półprzewodników.

4.2b Ogniwa z warstwą aktywną PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12



Rys. 4.1.10 Charakterystyki J-V ogniw w konfiguracji prostej z warstwą aktywną PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 wygrzaną w różnych temperaturach

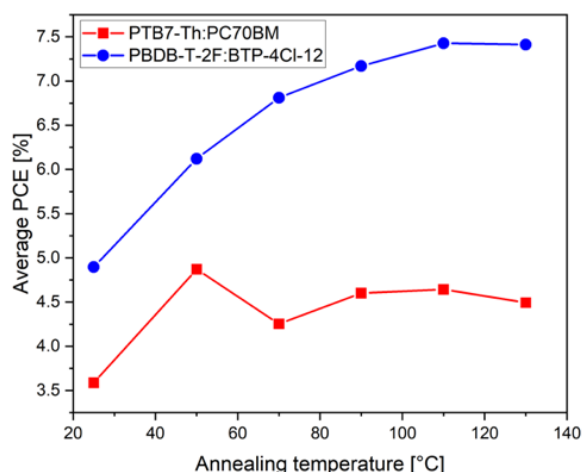
Wyniki pomiarów prądowo-napięciowych ogniw PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 dla różnych temperatur wygrzewania warstwy aktywnej przedstawiono na **rys. 4.1.10** oraz w **tabeli 4.1.3**. Dla ogniw na bazie PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 widoczna jest bardzo podobna zależność od temperatury wygrzewania, jak dla próbek PTB7-Th:PC₇₀BM. Wydajność rośnie równo wraz z temperaturą wygrzewania, natomiast wysycając się w okolicy 90 - 110°C i pozostaje już na podobnym poziomie do 130°C.

Tabela 4.1.3 Parametry elektryczne ogniów w konfiguracji prostej z warstwą aktywną PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 wygrzaną w różnych temperaturach

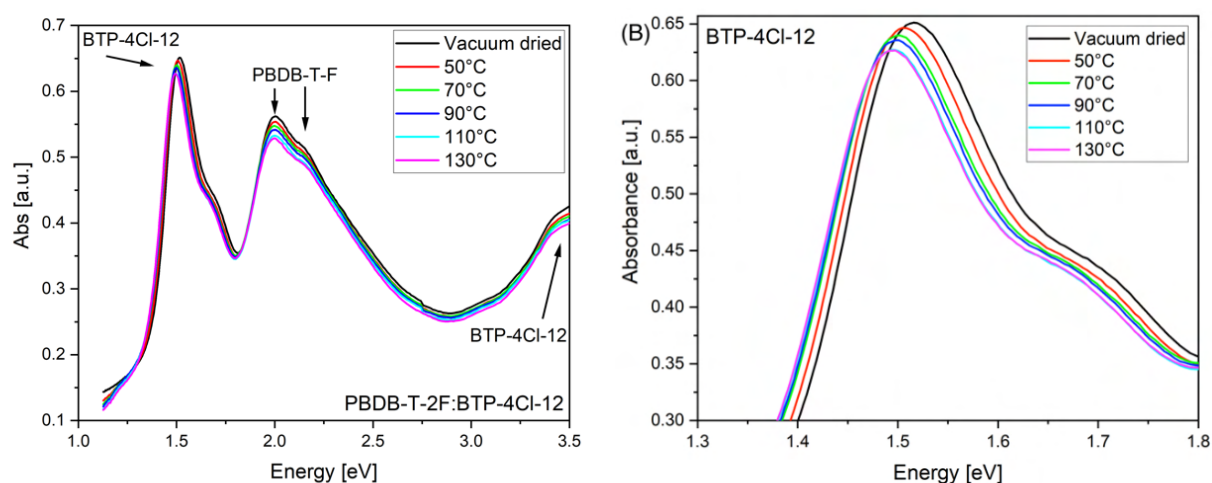
Próbka	Voc [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	R _s [Ω*cm ²]	R _{sh} [Ω*cm ²]	PCE [%]	3 cells Av. PCE [%]	8 cells Av. PCE [%]
PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12								
Vacuum dried	0,821	19,4	33,5	8,80	145	5,332	5,278 ±0,040	4,951 ±0,360
50°C	0,823	19,9	41,0	6,63	260	6,713	6,520 ±0,212	6,121 ±0,348
70°C	0,824	20,4	45,3	5,29	316	7,632	7,494 ±0,098	6,811 ±0,834
90°C	0,820	21,0	46,3	5,03	345	7,980	7,919 ±0,055	7,171 ±0,608
110°C	0,815	20,4	46,9	5,80	346	7,792	7,699 ±0,087	7,376 ±0,449
130°C	0,807	21,6	46,5	6,04	313	8,086	8,004 ±0,069	7,413 ±0,469

Dla referencyjnej niewygrzanej próbki widoczna jest najniższa wydajność 5,3%, spowodowana głównie niskim współczynnikiem wypełnienia. Widoczny jest charakterystycznych dla słabych lub zdegradowanych ogniów S-shape wraz wysokimi oporami wewnętrznymi. Niewygrzana próbka miała też najniższy generowany prąd J_{sc}. Najprawdopodobniej mechanizm jest identyczny z próbkami PTB7-Th:PC₇₀BM. Wygrzana warstwa aktywna zawierała resztki rozpuszczalników, która przyspieszyła degradację już przed pierwszymi pomiarami elektrycznymi.

Dla wygrzanych próbek PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 widoczne jest stopniowe zwiększanie się głównie współczynnika wypełnienia, ale też gęstości prądu J_{sc}, co zwiększa stopniowo wydajność ogniów. Ogniwo wygrzane w 50°C o wydajności 6,7% stanowiło próbkę pośrednią o widocznej poprawie parametrów elektrycznych względem próbki referencyjnej, natomiast o nieco niższych sprawności niż dla wyższych temperatur wygrzewania. Najprawdopodobniej 50°C nie było wystarczającą temperaturą, aby usunąć wszystkie resztek rozpuszczalnika, podobnie jak dla próbek PTB7-Th:PC₇₀BM. Należy pamiętać, że dla ogniów PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 dodatek do rozpuszczalnika stanowił CN, mniej destruktywny oraz łatwiejszy do odparowania w stosunku do dodatku DIO dla ogniów PTB7-Th:PC₇₀BM. Kolejny wzrost wydajności do 7,6% widoczny jest dla próbki 70°C oraz następnie do 7,98% dla próbki wygrzanej w 90°C. Tutaj następuje wysycenie i dla kolejnych próbek obserwuje się zbliżoną wydajność ~8,0%, choć formalnie najwyższą sprawność 8,1% osiągnęła próbka wygrzana w najwyższej temperaturze 130°C. Wydaje się więc, że temperatura 90°C jest minimalną wartością, aby usunąć resztki rozpuszczalnika CB+2%CN, natomiast dla jeszcze wyższych temperatur możliwa jest drobna poprawa wydajności. Średnią wydajność ogniów PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 wykreślono w funkcji temperatury wygrzewania i porównano z wynikami dla warstwy PTB7-Th:PC₇₀BM (rys. 4.1.11).



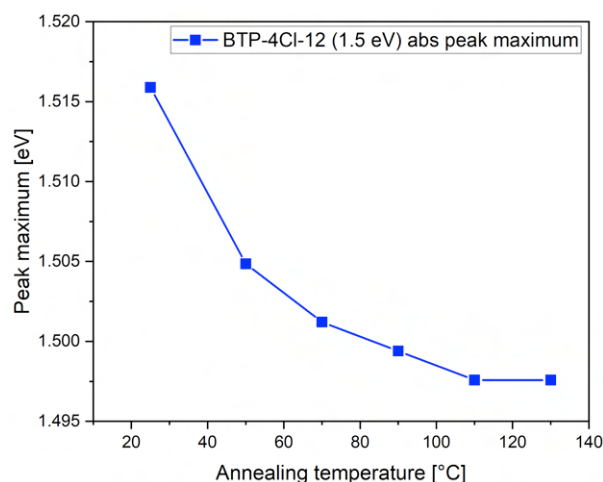
Rys. 4.1.11 Średnia wydajność ogniw PTB7-Th:PC₇₀BM i PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 w funkcji temperatury wygrzewania warstwy aktywnej



Rys. 4.1.12 Widma absorpcji warstw aktywnych PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 wygrzanych w różnych temperaturach: (A) pełen zakres spektralny (B) powiększenia dla pików BTP-4Cl-12

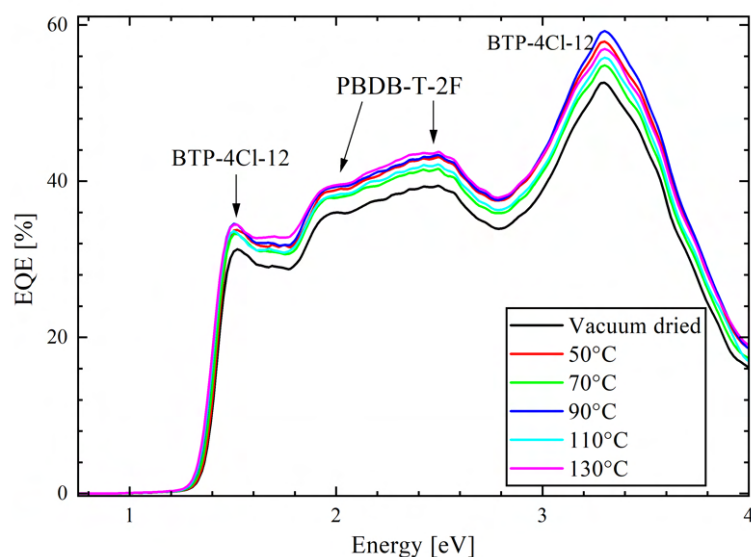
Analizę wpływu temperatury wygrzewania warstw aktywnych PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 na widma absorpcji przedstawiono na rys. 4.1.12. Na widmach widoczna jest absorpcja akceptora niefullerenowego BTP-4Cl-12 w bliskiej podczerwieni z maksimum w 1,45 eV oraz drugim obszarem absorpcji powyżej 3 eV. Polimer PBDB-T-2F ma analogiczne widmo absorpcji do PTB7-Th, tylko przesunięte w stronę wyższych energii. PBDB-T-2F ma krawędź absorpcji przy 1,7 eV i dwa maksima na 1,95 eV i 2,15 eV. Wpływ wygrzewania widoczny jest w postaci dwóch trendów. Pierwszy to niewielkie obniżanie się absorbancji wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Obniżenie jest bardzo małe, nie wpływa wybitnie na ilość absorbowanych fotonów, na co wskazywały też wyniki elektryczne, gdzie dla wyższych temperatur generowany prąd rósł. Obniżenie absorbancji może być związane z zmianą struktury

krystalicznej po wygrzaniu. Dodatkowo dla piku BTP-4Cl-12 o energii 1,45 eV zanotowano przesuwanie się maksimum w stronę niższych energii wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania warstwy aktywnej. Wykres maksimum pierwszego piku BTP-4Cl-12 w funkcji temperatury wygrzewania warstwy aktywnej przedstawiono na rys. 4.1.13.



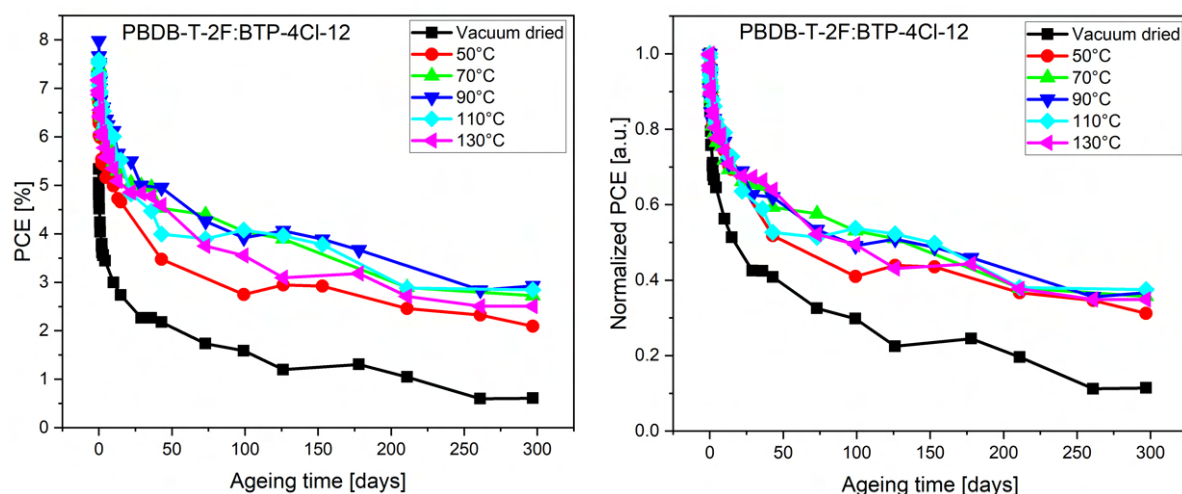
Rys. 4.1.13 Energia maksimum piku absorpcji akceptora BTP-4Cl-12 w funkcji temperatury wygrzewania warstwy aktywnej

Na wykresie przesunięcia piku BTP-4Cl-12 widoczne jest, że największa zmiana zachodzi podczas wygrzewania w najniższej temperaturze 50°C. Przy wyższych temperaturach przesunięcie dalej rośnie, choć mniej gwałtownie, aż do temperatury 110°C gdzie następuje wysycenie. Dla wygrzewania w 130°C maksimum piku już się nie zmienia. Widać, że wyniki nie są przypadkowe, ponieważ korelują się z wykresem PCE dla ogniów PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 (rys. 4.1.11). Im większe przesunięcie względem próbki referencyjnej, tym większa wydajność. Podobne przesunięcie dla BTP-4Cl-12 w stronę niższej energii obserwowano podczas badań wpływu dodatków do rozpuszczalnika (rozdział 4.4). Wydaje się, że przesunięcie w tym przypadku może być spowodowane zwiększaniem się rozmiarów agregatów BTP-4Cl-12 wraz z wygrzewaniem, co zmienia separacje faz donor:akceptor. Zgodnie z teorią w roztworach widma absorpcji przesuwają się w wyższe energie, gdzie wielkość agregatów zmniejsza się (molekuły są coraz dalej od siebie). Maksymalne przesunięcie dla próbki wygrzewanej w 110 - 130°C względem próbki referencyjnej wyniosło 20 meV.



Rys. 4.1.14 Widma zewnętrznej wydajności kwantowych ogniw z warstwą aktywną PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 wygrzaną w różnych temperaturach

Pomiarom spektralnym poddane zostały również ogniwa na bazie PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 dla różnych temperatur wygrzewania warstwy aktywnej i zmierzone widma EQE przedstawiono na rys. 4.1.14. Widoczne są zmiany w intensywności pomiędzy próbka referencyjną niewygrzaną oraz wygrzanymi próbkami oraz widoczny jest wzrost intensywności wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Jest to związane ze zmianą wydajności ogniw. Nie widać natomiast, żadnych spektralnych zmian w funkcji temperatury wygrzewania. Potwierdza to, że wygrzewanie warstwy aktywnej poza usuwaniem rozpuszczalnika wpływa wyłącznie na separację faz donor:akceptor, ale nie wpływa na zmiany spektralne widma (warstwa nadal składa się z tych samych materiałów o tej samej zawartości, tylko innym rozłożeniu wewnątrz warstwy). Niewidoczne jest też przesuwanie się maksimum od BTP-4Cl-12 obserwowanego w widmach absorpcji, z racji mniejszej rozdzielczości spektralnej techniki EQE.



Rys. 4.1.15 Wykresy starzenia na przestrzeni 300 dni dla ogniw prostych z warstwą aktywną PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 wygrzaną w różnych temperaturach: A) wydajność PCE, B) unormowane PCE do pierwszego pomiaru

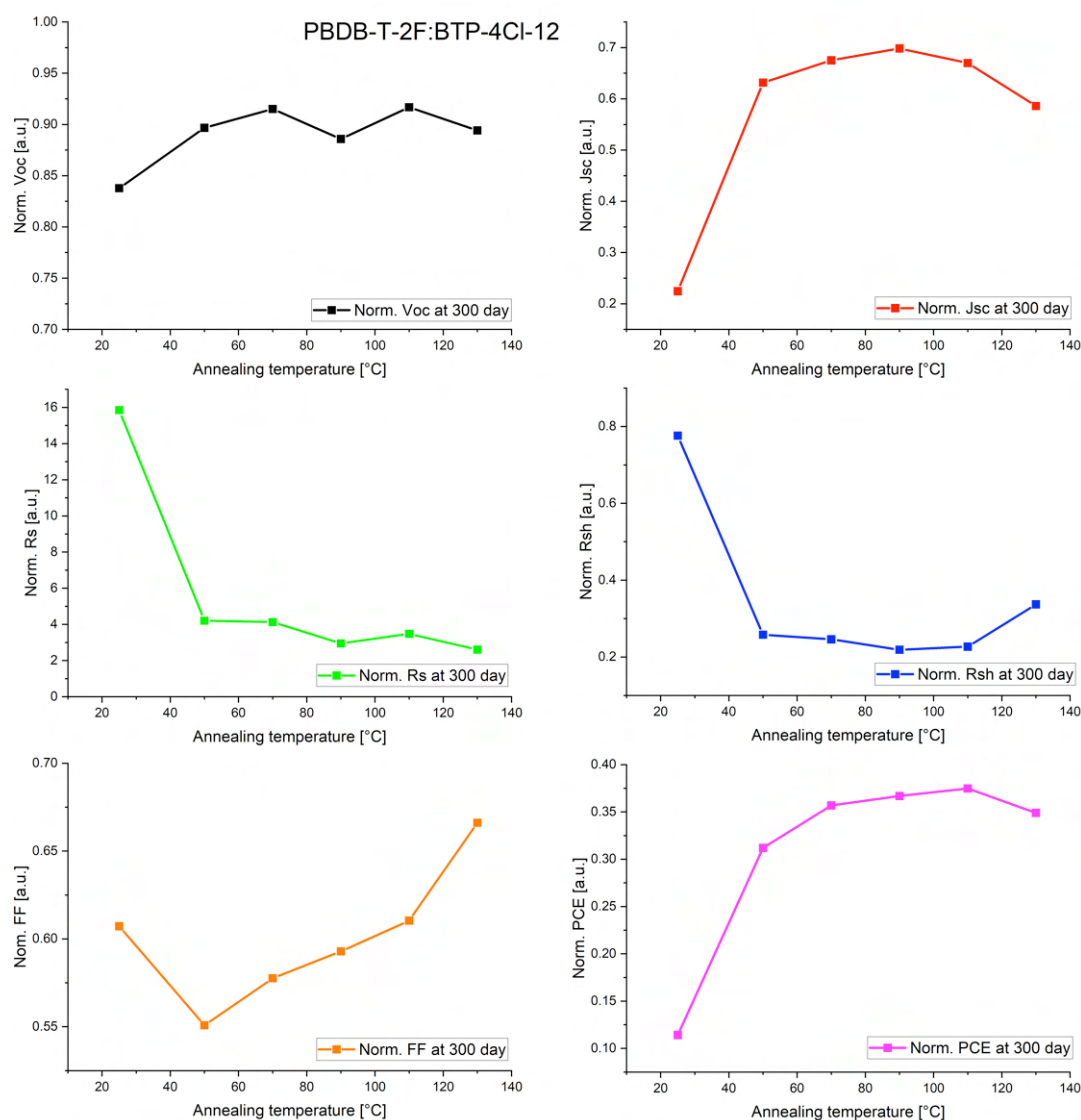
Tabela 4.1.4 Czasy degradacji T80 i T50 dla ogniw z warstwą aktywną PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 wygrzaną w różnych temperaturach

	Vacuum dried	50°C	70°C	90°C	110°C	130°C
T80 [dni]	0,8	4.1	3.9	4.6	6.8	5.7
T50 [dni]	1	52	130	134	148	138

Wyniki pomiarów starzeniowych dla ogniw PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 z warstwą aktywną wygrzaną w różnych temperaturach przedstawiono na rys. 4.1.15. Z danych odczytano również czasy degradacji T80 i T50, które umieszczono w tabeli 4.1.4. Widoczne jest, że ogniwa PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 degradują się znacznie szybciej, niż próbki z warstwą aktywną PBDBT-2F:BTP-4Cl-12. Identyczny trend obserwowany był podczas badań trójskładnikowej warstwy aktywnej z różną zawartością akceptorów (rozdział 4.3), gdzie dokładnie opisano zjawisko. Przyczyną tego jest obecność niefullerenowego akceptora BTP-4Cl-12, który najprawdopodobniej silnie reaguje z powietrzem zawartym w ogniwie po kontakcie z powietrzem przed napyleniem elektrod i przed enkapsulacją (próbki po nałożeniu warstwy aktywnej wyjmowane były na powietrze).

Dla niewygrzanej próbki można zaobserwować podobne przyspieszone starzenie, jak to było widoczne dla próbek PTB7-Th:PC₇₀BM. Przyspieszona degradacja przebiega przede wszystkim w pierwszych dniach po wyprodukowaniu, potem degradacja spowalnia do podobnego tempa, jak dla próbek wygrzanych. Ponownie wytłumaczeniem jest obecność resztek rozpuszczalnika od momentu wyprodukowania próbki, które przyspieszają degradację przez reakcje z warstwą aktywną. Po czasie resztki rozpuszczalnika przereagowują, a tempo

degradacji spowalnia. Dla niewygrzanej próbki czasy degradacji były wyjątkowo niskie, $T_{80} = 0,8$ dnia i $T_{50} = 1$ dzień, a po 300 dniach pomiarowych pozostało tylko 0,1 wydajności początkowej.



Rys. 4.1.16 Unormowane parametry elektryczne z 300, dnia pomiarowego dla ogniw z warstwą aktywną PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 wygrzanej w różnych temperaturach

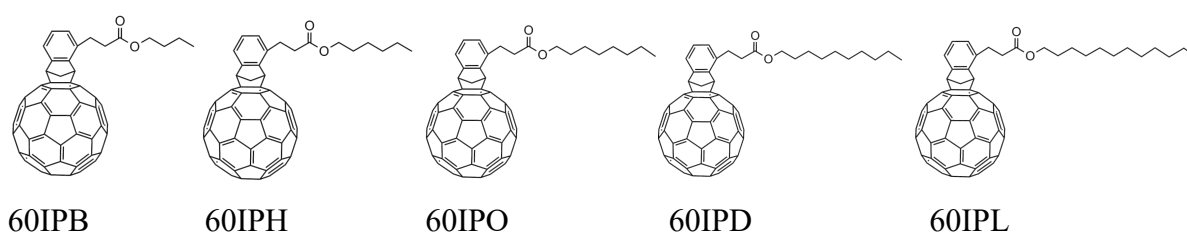
Po wygrzaniu widoczna jest poprawa stabilności, przez spowolnienie degradacji w pierwszych dniach z racji usunięcia resztek rozpuszczalnika. Obserwowana degradacja dla wygrzanych próbek jest spowodowana degradacją BTP-4Cl-12 niezależną od obecności resztek rozpuszczalnika. Wygrzane próbki grupują się praktycznie w jeden trend. Ponowione jedynym odstępstwem jest pośrednia próbka wygrzana w najniższej temperaturze 50°C, gdzie widoczna jest nieco większa degradacja w pierwszych dniach. Oznacza to, że po wygrzaniu warstwy aktywnej w 50°C nadal pozostają resztki rozpuszczalnika, jednak w dużo mniejszej ilości niż

dla próbki nie wygrzanej. Widać też to po czasie degradacji $T_{50} = 52$ dni, który jest zauważalnie niższy od wartości dla próbek wygrzanych w wyższych temperaturach. W przypadku ogniw PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12, które wykazują szybką degradację w krótkich czasach, czas degradacji T_{50} jest właściwy do oceny wpływu temperatury wygrzewania. Od próbek wygrzanych w temperaturach 70 - 130°C widać już identyczne przebiegi i poprawę stabilności. Dla takiego wygrzania czasy degradacji T_{80} i T_{50} wynosiły odpowiednio 4 - 7 dni oraz 130 - 148 dni oraz po 300 dniach pomiarów pozostało około 0,35 wydajności początkowej. Jest to ogromna różnica w porównaniu z wartościami dla próbki niewygrzanej. Potwierdza to jak istotną rolę na stabilność próbek ma wygrzewanie warstwy aktywnej i skuteczne usuwanie resztek rozpuszczalnika. Ze względu na początkową wydajność ogniw można stwierdzić, że wszystkie temperatury wygrzewania z zakresu 90-130°C są optymalne, natomiast w reszcie badań stosowano 110°C jako standardowa wartość dla warstwy aktywnej PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12.

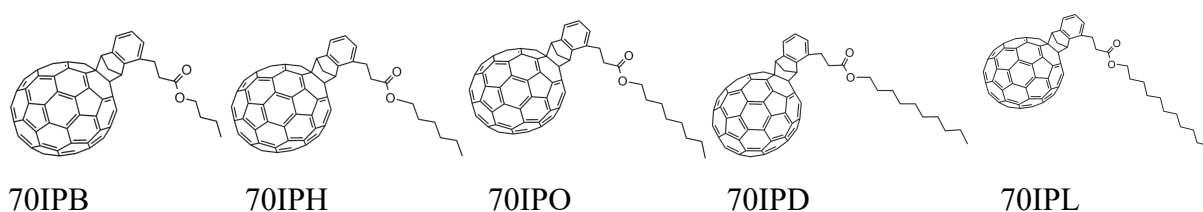
Wykonano również dokładniejszą analizę procesu degradacji, wykreślając unormowane parametry elektryczne ogniw po 300 dniach w funkcji temperatury wygrzewania (rys. 4.1.16). Widoczne jest, że przyczyną szybkiej degradacji próbki niewygrzanej był gwałtowny spadek generowanego prądu J_{sc} , ponieważ ten sam trend obija się na wykresie wydajności PCE. Materiału warstwy aktywnej w skutek degradacji spowodowanej reakcją z resztami rozpuszczalnika generują mniejszą ilość nośników lub mają problem z transportem ich do elektrod. Podobny wniosek widać po ogromnym wzroście oporu szeregowego próbki niewygrzanej. Sama temperatura wygrzewania, pomiędzy próbkami już wygrzanymi, miała największy wpływ na współczynnik wypełnienia, co obserwowane było dla świeżo wykonanych ogniw.

4.2 Indenowe pochodne fullerenowe

Jak wspomniane we wstępie jedynymi z najczęściej stosowanych fullerenów są pochodne zawierające fenol i ester metylowy kwasu masłowego PC₆₀BM i PC₇₀BM. Na przestrzeni lat badane było wiele różnych pochodnych fullerenowych, szukając poprawy wydajności względem PCBM. Jedną z najbardziej wydajnych okazała się pochodne IC₆₀BA i IC₇₀BA, zawierająca dwa podstawniki indenowe. Podwójny podstawniki indenowe zwiększały poziom LUMO pochodnej fullerenowej, zwiększając generowane napięcie ogniwa [141], [169], [378]–[381].



Rys. 4.2.1 Wzory strukturalne indenowych pochodnych fullerenowych C₆₀



Rys. 4.2.2 Wzory strukturalne indenowych pochodnych fullerenowych C₇₀

Badania nowych pochodnych fullerenowych jako materiałów akceptorowych odbyły się ze współpracą z grupą prof. dr hab. inż. Andrzeja Kaima z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Grupa prof. Kaima opracowała pochodne fullerenowe optymalne pod kątem zastosowania w ogniwach fotowoltaicznych i zsyntezowała je. Kluczowe aspekty to dobra rozpuszczalność w rozpuszczalnikach warstwy aktywnej (najczęściej chlorobenzen), odpowiednie położenie poziomów energetycznych HOMO i LUMO, dopasowanych do materiału donorowego oraz elektrod i warstw selektywnie przewodzących. Istotny również jest koszt syntezy. Jednak najistotniejszy jest wpływ na tworzenie odpowiedniej morfologii warstwy aktywnej wraz z materiałem donorowym oraz ostatecznie wydajność i stabilność ogniw z nowymi materiałami. Jednak jest to praktycznie niemożliwe do przewidzenia lub zaprojektowania i niezbędne jest przebadanie doświadczalnie nowych materiałów, co było obiektem moich badań. Wraz z grupą prof. Kaima zsyntezowano i szczegółowo przebadano

szereg nowych pochodnych fullerenów C_{60} i C_{70} : pirenowych [M8], [M12], z różną liczbą pierścieni aromatycznych [M11], tiofenowych [M12] oraz indenowych [M13], z czego powstały 4 wspólne artykuły naukowe. Najlepsze rezultaty osiągnięto dla indenowych pochodnych fullerenowych i właśnie te materiały postanowiłem dokładnie opisać w pracy doktorskiej. Przebadane zostało 10 pochodnych indenowych (5 C_{60} i 5 C_{70}): IPB, IPH, IPO, IPD, IPL. Zmieniana tutaj była długość bocznego łańcucha alifatycznego od 4 atomów węgla (butan - IPB), przez 6 (heksan - IPH), 8 (oktan - IPO), 10 (dekan - IPD) do 12 atomów węgla (dodekan - IPL). Wzory strukturalne badanych pochodnych fullerenowych umieszczono na rysunkach 4.3.1 i 4.3.2.

Badany był wpływ długości bocznego łańcucha alifatycznego indenowych pochodnych fullerenowych C_{60} i C_{70} na same właściwości optyczne fullerenów oraz na działanie ogniw słonecznych zawierających zsyntezowane fullereny jako materiał akceptorowy. Jako próbki referencyjne stosowano dobrze znane pochodne $PC_{60}BM$ i $PC_{70}BM$. Jako, że to łańcuch boczny odpowiedzialny jest za rozpuszczanie pochodnych fullerenów, dlatego jego długość jest istotna ze względu na tworzenie separacji faz donor:akceptor w warwie aktywnej ogniwa fotowoltaicznego. Podstawnik indenowy został wybrany, gdyż oczekujemy wzrostu napięcia obwodu otwartego ogniw dla pochodnych z grupy ICBA.

Indenowe pochodne syntezowane były stosunkowo prostą i wydajną dwuetapową zmodyfikowaną metodą Diels-Alder'a [382], [383]. W pierwszym etapie do molekuly indenu przyłączano odpowiedni akrylen, już z zadaną długością łańcucha alifatycznego. Następnie odpowiednie estry kwasu 3-(1-indenyl)propionowego z różnymi długościami łańcucha alifatycznego przyłączane były do molekuł fullerenów C_{60} i C_{70} . W ten sposób otrzymywano konkretną pochodną fullerenu (C_{60} lub C_{70}) z odpowiednią grupą boczną. Synteza znanych już pochodnych $PC_{60}BM$ i $PC_{70}BM$ jest znacząco bardziej złożona [384], a więc teoretycznie indenowe pochodne fullerenowe powinny być znacząco tańsze w produkcji, szczególnie na dużą skalę podczas masowego wytwarzania organicznych paneli fotowoltaicznych.

Niektóre z indenowych pochodnych do zastosowania jako akceptory w ogniwach organicznych, zostały wcześniej przebadane i opisane w literaturze. W ogniwach polimerowych P3HT:fulleren sprawdzone zostały 3 pochodne C_{60} 60IPE (etylowy łańcuch), 60IPB i 60IPH [383]. Dla 60IPB i 60IPH zanotowano wzrost wydajności, dzięki wyższemu o 50 meV napięciu obwodu otwartego względem próbki z referencyjnym $PC_{60}BM$. W zbliżonych konstrukcyjnie organicznych ogniwach perowskit/fulleren porównano dwie pochodne 60IPB i 60IPH ze znanym akceptorem $PC_{60}BM$ [112]. Dla obu pochodnych zanotowano wzrost wydajności ogniw, przez poprawę generowanego fotoprądu, prawdopodobnie dzięki mniejszej ilości defektów w warstwie fullerenowej. Zaobserwowano również wzrost napięcia obwodu

otwartego, który prawdopodobnie był związany z niższą energią poziomu LUMO (mniej ujemną) indenowych pochodnych w stosunku do PCBM. Najwyższe parametry uzyskiwało ogniwa z 60IPH, co wskazuje na to, że łańcuch heksylowy jest najbardziej optymalny pod kątem zastosowania w fotowoltaice. Porównując te wyniki z literaturą zauważmy, że inne grupy badawcze przebadaly pochodne 60IPE, 60IPB i 60IPH (ze wskazaniem na 60IPH), natomiast nie były badane pochodne 60IPO, 60IPD, 60IPL oraz indenowe pochodne C₇₀,

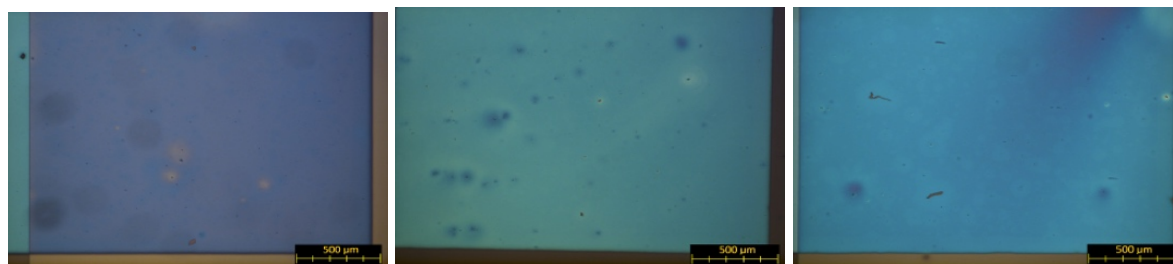
Zdjęcia mikroskopowe z kontrastem Nomarskiego warstw aktywnych PTB7-Th:C₆₀ i PTB7-Th:C₇₀ zostały przedstawione odpowiednio na rys. 4.2.1 i 4.3.2 Porównano ze sobą trzy skrajnie wybrane pochodne fullerenowe: PCBM (materiał referencyjny), IPH (nowy materiał o najwyższych wydajnościach) oraz IPL (nowy materiał o najniższych wydajnościach).



Rys. 4.2.1 Mikroskopia optyczna z kontrastem Nomarskiego gotowych ogniw (warstw aktywnych w obszarze pracy) mieszanin: (A) PTB7-Th:PC₆₀BM (B) PTB7-Th:60IPH (C) PTB7-Th:60IPL [powiększenie X5]

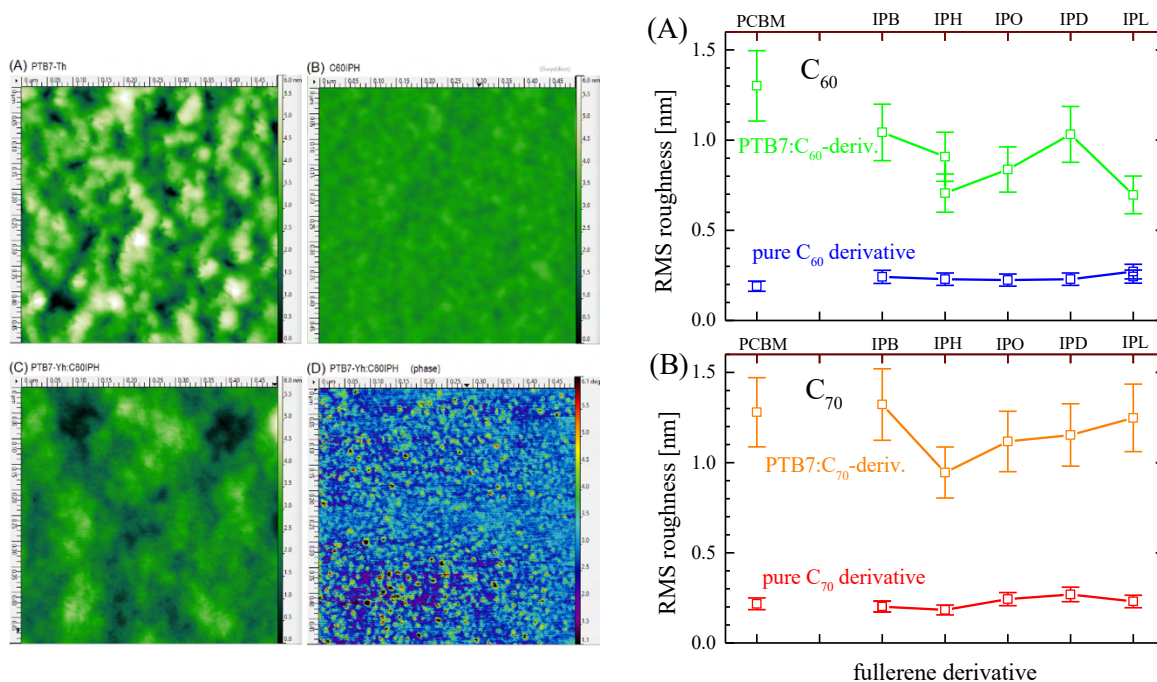
Badania morfologii warstw PTB7-Th:C₆₀ (rys. 4.2.1) pokazują wysokiej jakości jednorodne warstwy z rzadkimi defektami i niewielką ilością agregatów. Widoczne defekty, w postaci czarnych okrągłych plam są prawdopodobnie agregatami pochodnych fullerenowych [385]–[388], natomiast jaśniejsze owale wokół wytrąceń, to obszary pozbawione fullerenów [389]. Agregaty i obszary ubogie w akceptory mogą mieć wpływ na separacje faz donor-akceptor, która zmniejsza rozdzielanie ekscytonów i transport nośników, co obniża wydajność ogniwa [390]. Literaturowe raporty wskazują, że nie jest całkowicie jasne, jak grupy funkcyjne pochodnych fullerenowych (w tym łańcuchy alkilowe) wpływają na rozpuszczalność i tendencję do agregacji [391]. Jednakże, większość pochodnych fullerenowych posiadających rozpuszczalność w chlorobenzenie poniżej 20 mg/ml tworzą agregaty w mieszaninie z donorem. Widoczne duże agregaty wskazywałyby na niską rozpuszczalność nowych związków. Badane próbki posiadają tylko niewielką ilość wtrąceń oraz obrazy dla nowych pochodnych są praktycznie identyczne z obrazem dla referencyjnego PCBM. Wskazuje to, że

nowe pochodne mają wysoką rozpuszczalność, zbliżoną do referencyjnego PCBM. Zmiana barwy dla próbki PTB7-Th:60IPL może być związana z drobną różnicą w grubości próbki lub zawartości materiałów.



Rys. 4.2.2 Mikroskopia optyczna z kontrastem Nomarskiego gotowych ogniw (warstw aktywnych w obszarze pracy) mieszanin: (A) PTB7-Th:PC₇₀BM (B) PTB7-Th:70IPH (C) PTB7-Th:70IPL [powiększenie 5 razy]

Na obrazach mikroskopowych próbek PTB7-Th:C₇₀ (rys. 4.2.2) są bardziej widoczne różnice w kolorach warstw aktywnych. Barwy zmieniają się od ciemnej niebieskiej dla PTB7-Th:PC₇₀BM, przez ciemno zieloną dla PTB7-Th:70IPH do jasno niebieskiej dla PTB7-Th:70IPL. Ponownie, różnice wynikają zapewne z drobnych różnic w grubości warstw na którą czuły jest mikroskop z kontrastem Nomarskiego, bądź różnic w składzie wpływających na właściwości absorpcyjne. Otrzymane różnice mogą wynikać z błędu podczas naważania lub samej precyzji przygotowywania roztworów warstw aktywnych (mała ilość roztworu z powodu małej ilości badanego materiału zmniejsza precyzję naważania). Różnica w obrazach mikroskopowych może wynikać też z niewielkich różnic w widmach absorpcji dla indenowych pochodnych względem PC₇₀BM (rys. 4.2.4 i rys. 4.2.5). Drugie maksimum absorpcji PC₇₀BM wypada w wyższej energii w porównaniu do np. IPH co skutkuje ciemniejszą barwą warstwy. Jaśniejsza warstwa PTB7-Th:70IPL najprawdopodobniej zawiera mniej pochodnej fullerenowej, co tłumaczy znacząco niższą wydajność próbki. Natomiast próbka PTB7-Th:70IPH ma widocznie większą ilość defektów i agregatów w porównaniu do PTB7-Th:PC₇₀BM, co również pokrywa się z pomiarami elektrycznymi ogniw (mniejsza wydajność próbki z 70IPH).



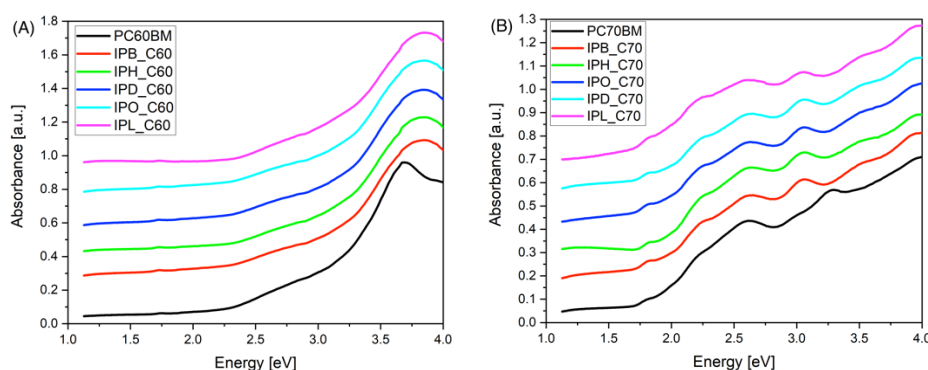
Rys. 4.2.3 Lewy: Obrazy z mikroskopii AFM otrzymanych warstw: (A) topografia czystego PTB7-Th, (B) topografia czystego 60IPH, (C) topografia mieszaniny PTB7-Th:60IPH i (D) przesunięcie fazowe mieszaniny PTB7-Th:60IPH.

Prawy: Współczynnik chropowatość RMS z pomiarów AFM dla czystych pochodnych fullerenowych i mieszanin PTB7-Th:fulleren: (A) pochodne C₆₀ (B) pochodne C₇₀,

Powierzchnia warstw aktywnych PTB7-Th:fulleren została przebrana mikroskopią sił atomowych (AFM). Badania warstw czystych materiałów, jaki mieszanin PTB7-Th:fulleren, prowadzone były na próbkach użytych również w pomiarach widm absorpcji.

Obrazy mikroskopowe z AFM przedstawiono na rys. 4.2.3 Lewy. Obraz dla czystego polimeru PTB7-Th przedstawia powierzchnie z wieloma zagnieceniami o długościach około 100 nm (znacznie mniej niż współczynnik chropowatości RMS 1.3 nm). Przykładowa warstwa pochodnej fullerenowej 60IPH jest znacząco gładsza i charakteryzuje się współczynnikiem chropowatości 0,2 nm. Dla mieszaniny PTB7-Th:60IPH obserwowano obraz bardzo podobny do czystego polimeru z widocznymi zagnieceniami, jednak zauważalnie gładzszymi. Prawdopodobnie pochodne fullerenowe wypełniają zagniecenia w polimerze. Obraz fazowy PTB7-Th:60IPH przedstawia wiele okrągłych agregatów o średnicach około 10 nm, które widoczne są też na obrazie topografii. Prawdopodobnie są to wytrącenia pochodnych fullerenowych, które wypełniają nierówności w polimerze. Z punktu widzenia separacji faz donor:akceptor jest to optymalna struktura pozwalająca na efektywną separację ekscytonów oraz transport wygenerowanych elektronów i dziur w konkretnych materiałach. Morfologia o podobnych cechach i zbliżonych rozmiarach była przedstawiona w literaturze [392].

Pomiary AFM przeprowadzono dla wszystkich czystych pochodnych fullerenowych i mieszanin z PTB7-Th:fulleren z których odczytano wartości współczynnika chropowatości i przedstawiono na zbiorczym wykresie (rys. 4.2.3 Prawy). Wszystkie pochodne fullerenowe C₆₀ i C₇₀ miały niski i bardzo zbliżony współczynnik RMS na poziomie 0,2 nm. Warstwy mieszanin miały wyższe chropowatości, zbliżone do warstwy czystego polimeru (RMS=1.3±0,2 nm). Dla warstw PTB7-Th:C₆₀ RMS waha się w zakresie 0,7 - 1,0 nm, natomiast dla PTB7-Th:C₇₀ zakresie 1,0 - 1,3 nm. Wskazuje to, że nierówności wynikają głównie z polimeru PTB7-Th i wpływ fullerenu w warstwach mieszanin był niewielki. Widoczne jest jednak, że dla próbek z referencyjnym PCBM, dla którego uzyskano najwyższe sprawności ogniw, RMS był wysoki (około 1,3 nm). Natomiast dla najmniej wydajnej próbki z 60IPL współczynnik chropowatości był najniższy. Wydaje się, że chropowatość górnej powierzchni warstwy aktywnej, na którą napylana jest metaliczna katoda, nie jest silnie powiązana z wydajnością ogniw. We wszystkich przypadkach współczynnik RMS w zakresie 0,7 - 1,3 nm jest niską wartością dla warstw grubości 100 nm i jest to typowy wynik dla tego typu warstw [M2].

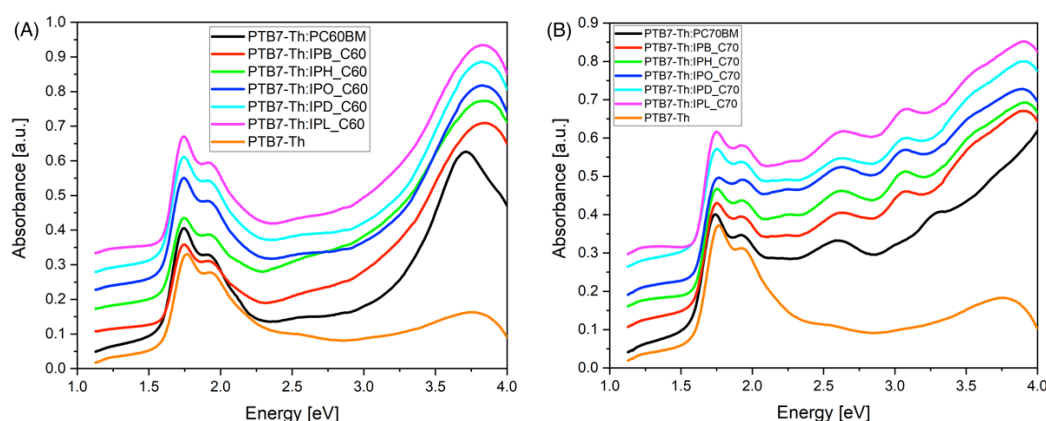


Rys. 4.2.4 Widma absorpcji cienkich warstw czystych pochodnych fullerenowych: (A) C₆₀ (B) C₇₀ [każde kolejne widmo podniesione o +0,1 a.u.]

Widma absorpcji warstw czystych pochodnych fullerenu C₆₀ przedstawione zostały na rys. 4.2.4A. Dla referencyjnego materiału PC₆₀BM obserwowano wzrastającą absorpcję od energii 1,2 eV, aż do pierwszego maksimum w 3,6 eV [M8], [M11]-[M13]. Absorpcja ta odpowiada przejściom singlet-singlet S₀→S₂ i S₀→S₃ [393]. Wskazuje to, że fullereny C₆₀ absorbują głównie w obszarze ultrafioletu przez co absorbują niewielką część światła słonecznego (niska intensywność światła słonecznego w tym zakresie spektralnym). Dla wszystkich pochodnych fullerenowych widoczne jest identyczne widmo, które różni się od PC₆₀BM szerszym maksimum przesuniętym w stronę wyższych energii do 3,8 eV. Zmiana spowodowana jest obecnością indenowego podstawnika. Długość łańcucha bocznego nie wpływa na widmo absorpcji indenowych pochodnych, ponieważ absorpcja pochodzi głównie

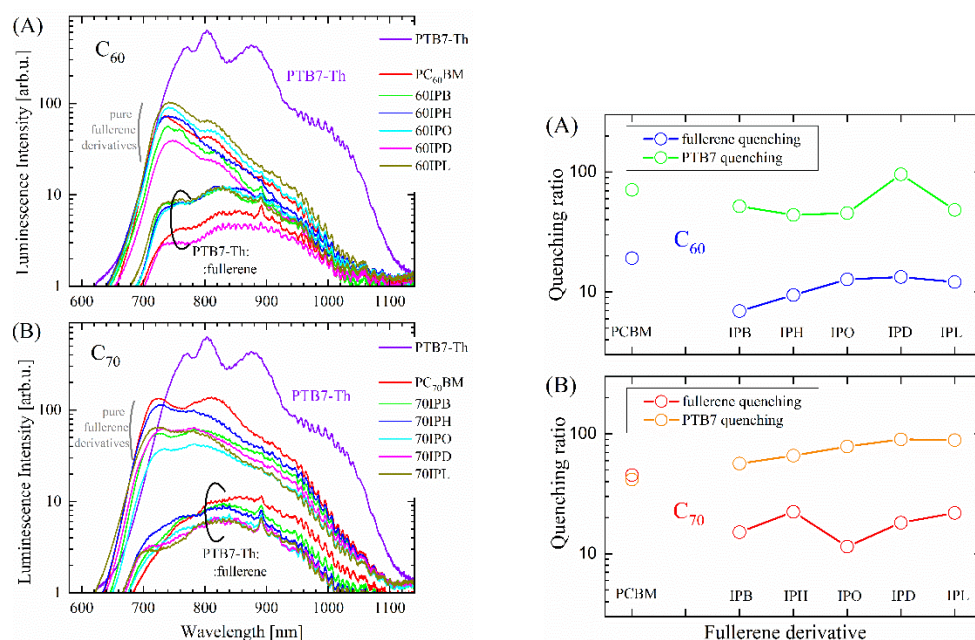
od przejść elektronowych w czaszy fullerenowej. Analogiczne zależności dla 60IPB i 60IPH były notowane w literaturze [112].

Na rys. 4.2.4B przedstawiono widma absorpcji dla pochodnych fullerenowych C_{70} . Absorpcja referencyjnego PC₇₀BM zaczyna się przy progu 1,7 eV i związana jest z przejściem elektronowym $S_0 \rightarrow S_1$. Absorpcja osiąga pierwsze maksimum w 2,7 eV odpowiadające przejściu singlet-tryplet $S_0 \rightarrow T_1$ będącego dozwolonym dzięki mniejszej symetrii molekuł C_{70} w stosunku do C_{60} [M8], [114], [394]. Widoczne jest jeszcze drugie silniejsze maksimum w 3,3 eV odpowiadające przejściu $S_0 \rightarrow S_2$. W wyższych energiach absorpcja nadal rośnie aż do limitu pomiarowego w 4 eV. Dla indenowych pochodnych C_{70} zaobserwowano przesunięcie się obu maksimów w stosunku do PC₇₀BM. Pierwsze maksimum przesunięto zostało o 50 meV w stronę wyższych energii, natomiast drugie maksimum o 0,2 eV w stronę niskich energii do 3,1 eV. Drugie maksimum ma wyższą intensywność oraz zostało przesunięte w stronę wyższej intensywności światła słonecznego. Może to oznaczać generowanie większego fotoprądu dla fullerenów indenowych. Podobnie jak to było w przypadku pochodnych indenowych C_{60} , dla pochodnych C_{70} również nie obserwowano wpływu długości łańcucha bocznego na widma absorpcji. Porównując widma fullerenów C_{70} i C_{60} widoczne jest zaleta fullerenów C_{70} , które absorbują znacząco więcej światła słonecznego (absorpcja w zakresie 1,5 - 3,0 eV). W takim wypadku materiał akceptorowy poza rozdzielaniem ekscytonów i transportowaniem elektronów działa również jako drugie material absorpcyjny wraz z donorem. Wyższa absorpcja w świetle widzialnym fullerenów C_{70} przekłada się na wyższy wygenerowany fotoprąd, co zwiększa wydajność ogniów.



Rys. 4.2.5 Widma absorpcji warstw aktywnych PTB7-Th:fulleren: (A) C_{60} (B) C_{70}
[każde kolejne widmo podniesione o +0,1 a.u.]

Widma absorpcji mieszanin warstw aktywnych PTB7-Th:C₆₀ i PTB7-Th:C₇₀ z indenowymi pochodnymi fullerenowymi przedstawiono na rys. 4.2.5. Dla czystego materiału donorowego PTB7-Th widoczna jest wzrost absorpcji od energii 1,6 eV odpowiadający przerwie energetycznej PTB7-Th. Absorpcja uzyskuje dwa bliskie maksima w 1,7 eV i 1,9 eV odpowiadające przejściom elektronowym A₀₋₀ and A₀₋₁ ze stanu podstawowego do wyższych stanów wibracyjnych [78], [394], [395]. Absorpcja PTB7-Th od energii 2.3 eV zaczyna opadać, a więc pasmo wysokiej absorpcji odpowiada zakresowi 2.6-2.3 eV. Porównując widma mieszanin z PC₆₀BM i PC₇₀BM i nowymi pochodnymi fullerenowymi widać te same przesunięcia maksimów pochodnych fullerenowych, co przy pomiarach czystych materiałów. Stosunek pików donora i akceptora jest porównywalny we wszystkich próbkach, co świadczy o wysokiej i podobnej rozpuszczalności wszystkich badanych pochodnych fullerenowych. Dla mieszanin z pochodnymi indenowych C₇₀ widać korzystne przesunięcie drugiego maksimum fullerenu w stronę niższej energii. Porównując widma z fullerenami C₆₀ i C₇₀ najlepiej widoczna jest korzyść dla pochodnych C₇₀ z wyższą absorpcją w zakresie słonecznym 2.0 - 3.5 eV odpowiadającym światłu widzialnemu o wysokiej intensywności. Można też zauważyć, że PTB7-Th i pochodne fullerenów C₇₀ są spektralnie komplementarne, absorbując silnie w obszarach, w których drugi materiał ma niską absorpcję.



Rys. 4.2.5 Lewy: Widma fotoluminescencji czystych materiałów półprzewodnikowych i mieszanin warty aktywnej PTB7-Th:fulleren: (A) C₆₀ (B) C₇₀,

Prawy: Wygaszenie fotoluminescencji sygnały od donora PTB7-Th i akceptorów pochodnych fullerenowych w próbkach mieszanin warstwy aktywnej PTB7-Th:fulleren: (A) C₆₀ (B) C₇₀,

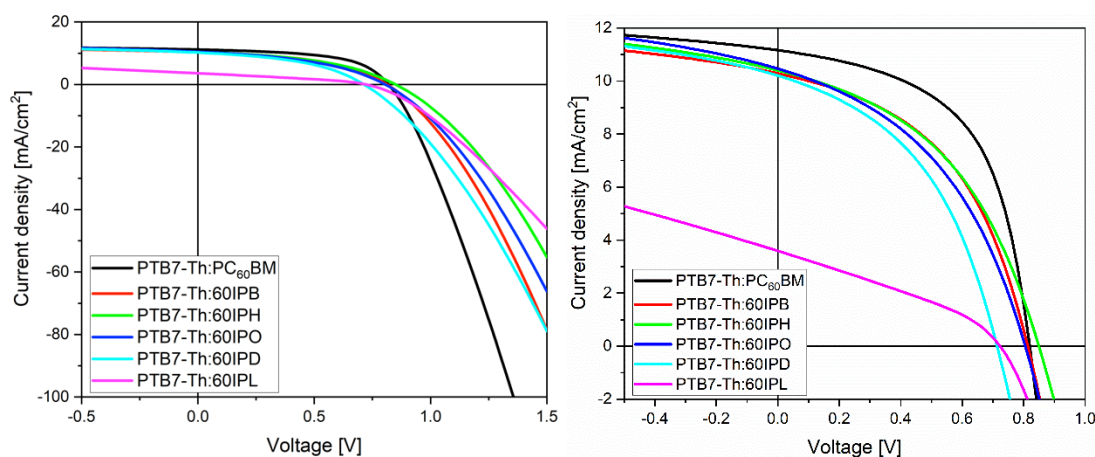
Widma fotoluminescencji badanych czystych materiałów oraz mieszanin warstwy aktywnej przedstawione zostały na rys. 4.2.5 lewy. Pochodne fullerenowe C₆₀ i C₇₀ mają maksimum emisji odpowiednio przy 720 nm i 710 nm (1,72 eV i 1,75 eV). Donor PTB7-Th emituje przy niższej energii około 1.55 eV (800 nm). Różnice w energii emisji pozwalają na identyfikację poszczególnych sygnałów podczas analizy widm mieszanin PTB7-Th:fulleren.

Na widma fotoluminescencji widoczne jest, że największą intensywność emisji ma polimer PTB7-Th oraz nieco niższą mają pochodne fullerenowe. Natomiast w przypadku wymieszania obu składników (mieszaniny warstw aktywnych PTB7-Th:fulleren) dochodzi do silnego wygaszenia fotoluminescencji. Związane jest to z szybkim transferem nośników wewnątrz objętościowego hetero-złącza, tak samo jak ma to miejsce w działającym ogniwie: elektrony przechodzą do pochodnych fullerenowych, a dziury pozostają w polimerze. Wygenerowane nośniki mają mniejszą szansę na rekombinację promienistą, a więc fotoluminescencja zostaje wygaszona. Siła tego wygaszenia wiązana jest zarówno z właściwościami samych materiałów, jak i jakością separacji faz donor:akceptor jakie tworzą. Im silniejsze wygaszenie fotoluminescencji tym teoretycznie warstwa aktywna będzie działać wydajniej w ogniwie separując ekscytyrony i transportując je do odpowiednich elektrod.

Na rys. 4.2.5 prawy przedstawiono zależność wygaszenia fotoluminescencji (stosunek sygnału PL dla czystego materiału i mieszaniny) dla sygnału PTB7-Th i sygnału pochodnych fullerenowych. Sygnał fotoluminescencji dla donora PTB7-Th została wygaszona około 100 krotnie, a więc fullereny bardzo efektywnie odprowadzają praktycznie wszystkie elektrony z polimeru. Dla sygnały fotoluminescencji fullerenu obserwujemy około 10-krotne tłumienie, co oznacza, że około 10% dziur pozostaje w fullerenu. Może być to związane z niższą prędkością poruszania się dziur lub z mniej korzystnym ułożeniem poziomów HOMO donora i akceptora niż poziomów LUMO związanych z transportem elektronowym. Zarówno dla pochodnych C₆₀, jak i C₇₀, sygnał od fullerenu silniej jest tłumiony dla referencyjnych materiałów PC₆₀BM i PC₇₀BM w porównaniu z indenowymi pochodnymi. Świadczy to skuteczniejszym transferze elektronów przez referencyjne materiały PCBM, co ma swoje odbicie w wyższej wydajności ogniw z PCBM. Dla sygnału od polimeru tłumienie dla PCBM i indenowych pochodnych jest bardzo zbliżone. W przypadku obu sygnałów wydaje się, że wraz ze wzrostem długości łańcucha w pochodnych indenowych rośnie tłumienie fotoluminescencji.

W trakcie badań indenowych pochodnych fullerenowych jako materiałów akceptorowych przygotowano najpierw roztwory referencyjne z komercyjnym akceptorem PCBM. Były to roztwory PTB7-Th:PC₆₀BM i PTB7-Th:PC₇₀BM o całkowitym stężeniu 20 mg/ml i stosunku wagowym 2:3 ratio (8 mg/ml PTB7-Th + 12 mg/ml PCBM). Następnie

wykonano roztwory badanych pochodnych fullerenowych 60IPB, 70IPB, 60IPH, 70IPH, 60IPO, 70IPO, 60IPD, 70IPD, 60IPL, 70IPL. Z powodu różnych masy molowych badanych pochodnych trzymano stały stosunek molowy akceptora oraz stałe stężenie materiału donorowego PTB7-Th, aby warstwy miały tę samą grubość oraz taką samą molową zawartość akceptora. Roztwory PTB7-Th:fulleren wykonano według wzoru: (stężenie PTB7-Th - 8 mg/ml) + (stężenie indenowych pochodnych fullerenowych - 12 mg/ml razy stosunek mas molowych indenowej pochodnej fullerenowej i referencyjnych PC₆₀BM i PC₇₀BM). Rozpuszczalnikiem wszystkich roztworów była mieszanina 97% CB + 3% DIO. Roztwory mieszano przez 24h w temperaturze 60°C, a na następnie studzono do temperatury pokojowej utrzymując mieszane. Warstwy PTB7-Th:fulleren nakładane były z prędkością obrotową 1300 rpm przez 60s, co odpowiadało grubość wytworzonych warstw 100 nm. Warstwy były następnie wygrzewane przez 15 min w 85°C.

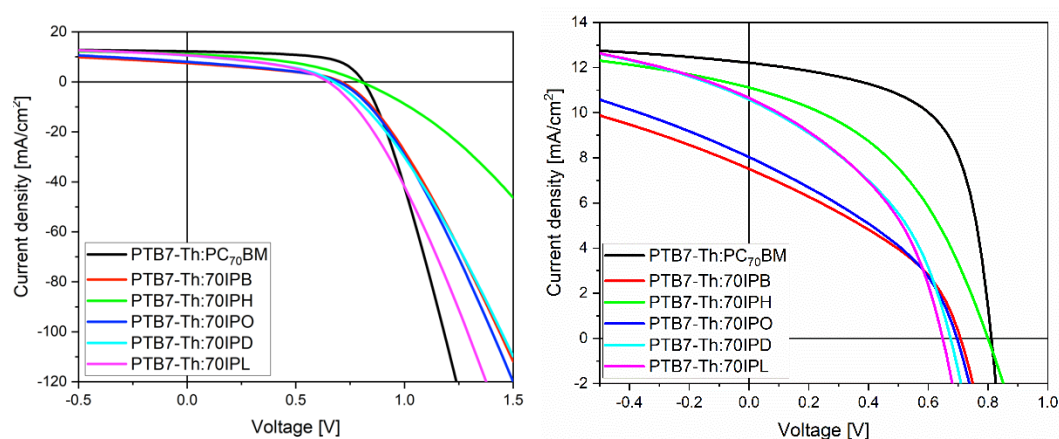


Rys. 4.2.6 Charakterystyki J-V ogniw w konfiguracji prostej z warstwą aktywną PTB7-Th:C₆₀ dla różnych pochodnych fullerenowych C₆₀

Tabela 4.2.1 Parametry elektryczne ogniw z warstwą aktywną PTB7-Th:C₆₀ dla różnych pochodnych fullerenowych C₆₀.

Próbka	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	R _s [Ω*cm ²]	R _{sh} [Ω*cm ²]	PCE [%]	3 cells Av. PCE [%]	8 cells Av. PCE [%]
PTB7-Th:PC ₆₀ BM	0,820	11,2	55,5	4,18	620	5,078	5,043 ±0,041	4,957 ±0,078
PTB7-Th:60IPB	0,814	10,3	46,4	6,52	396	3,885	3,801 ±0,066	3,556 ±0,237
PTB7-Th:60IPH	0,850	10,4	43,9	8,85	346	3,876	3,870 ±0,005	3,679 ±0,173
PTB7-Th:60IPO	0,805	10,5	42,3	7,82	279	3,568	3,537 ±0,025	3,2876 ±0,230
PTB7-Th:60IPD	0,714	10,2	43,6	7,45	271	3,179	3,080 ±0,070	2,919 ±0,193
PTB7-Th:60IPL	0,723	3,59	32,5	12,9	276	0,844	0,823 ±0,015	0,743 ±0,139

Wyniki pomiarów charakterystyk J-V ogniw słonecznych z warstwą aktywną PTB7-Th:C₆₀ umieszczone zostały na rys. 4.2.6 i tabeli 4.2.1. Najlepsze rezultaty (PCE = 5,1%) uzyskana została dla próbki referencyjnej PC₆₀BM charakteryzującej się najwyższym generowanym fotoprądem, i współczynnikiem wypełnienia 55,5%. Dla pochodnych indenowych 60IPB, 60IPH, 60IPO i 60IPD obserwowano niższy współczynnik wypełnienia (42-46%) i o około 1 mA/cm² niższy prąd zwarcia w stosunku do próbki PC₆₀BM. Pogorszenie oporów wewnętrznych względem próbki PC₆₀BM wykazuje na mniej korzystną separację faz donor:akceptor dla pochodnych indenowych. Dla nowych pochodnych najwyższe sprawności 3,9% zanotowano dla pochodnych 60IPB i 60IPH, czyli z najkrótszymi łańcuchami bocznymi. Dla próbki 60IPH obserwowano również wzrost 30 mV napięcia obwodu otwartego, które jest tłumaczone przez 0,2 eV niższą energię poziomu LUMO 60IPH w stosunku do PC₆₀BM [112], [383], [396], [397]. Efekt jest bardzo korzystny, ponieważ niewielki wzrost napięcia wpływa silnie na wzrost wydajności. Dla pochodnej 60IPB wzrost napięcia nie był obserwowany, mimo że w literaturze [112], [383] również dla 60IPB widoczny był analogiczny wzrost napięcia. Wydaje się, że 6 atomów węgla jest najbardziej optymalną długością łańcucha, z racji najwyższej średniej wydajności i napięcia dla próbki z 60IPH. Wraz ze kolejnym wzrostem długości łańcucha sprawność ogniw maleje, co najbardziej widoczne jest dla najsłabszej próbki 60IPL z najdłuższym łańcuchem o wyraźnym spadku fotoprądu i współczynnika wypełnienia. Najprawdopodobniej za długi łańcuch boczny fullerenu niekorzystnie wpływa na separację faz donor:akceptor (najsłabsze opory wewnętrzne). Widoczne jest również powiązanie między najniższą wydajnością ogniw z 60IPL i najniższą wartością współczynnika chropowatości RMS z pomiarów AFM.

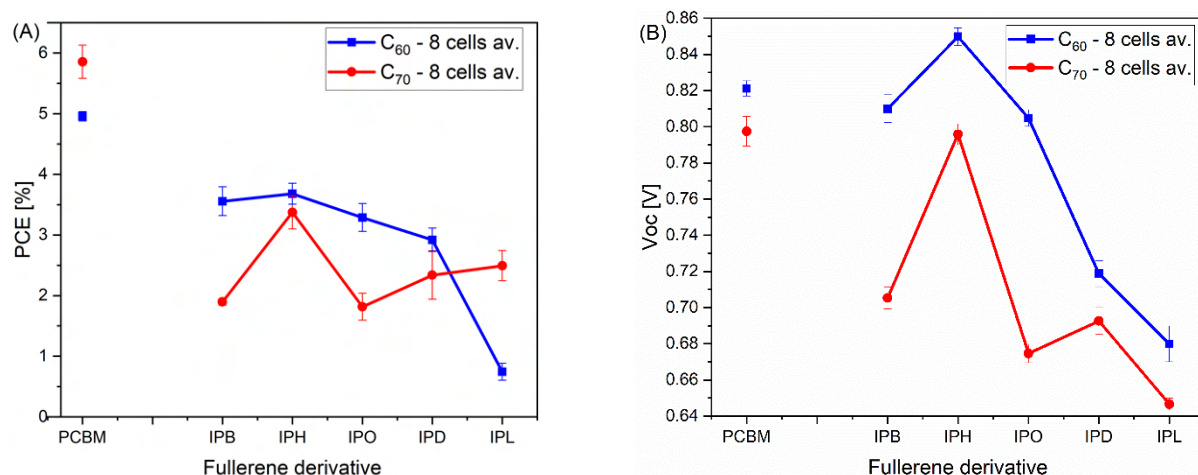


Rys. 4.2.7 Charakterystyki J-V ogniw w konfiguracji prostej z warstwą aktywną PTB7-Th:C₇₀ dla różnych pochodnych fullerenowych C₇₀

Tabela 4.2.2 Parametry elektryczne ogniw z warstwą aktywną PTB7-Th:C₇₀ dla różnych pochodnych fullerenowych C₇₀.

Próbka	Voc [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	Rs [Ω*cm ²]	Rsh [Ω*cm ²]	PCE [%]	3 cells Av. PCE [%]	8 cells Av. PCE [%]
PTB7-Th:PC ₇₀ BM	0,811	12,2	61,3	2,66	663	6,076	6,060 ±0,013	5,856 ±0,275
PTB7-Th:70IPB	0,708	7,51	37,4	5,54	172	1,988	1,960 ±0,021	1,897 ±0,055
PTB7-Th:70IPH	0,800	11,1	42,4	11,7	276	3,772	3,722 ±0,048	3,373 ±0,273
PTB7-Th:70IPO	0,675	10,6	39,9	5,78	156	2,844	2,771 ±0,058	2,338 ±0,398
PTB7-Th:70IPD	0,696	8,03	37,2	5,09	159	2,078	2,068 ±0,008	1,815 ±0,223
PTB7-Th:70IPL	0,648	10,7	40,5	4,27	158	2,796	2,774 ±0,027	2,493 ±0,248

Na rys. 4.2.7 i tabeli 4.2.2 przedstawiono wyniki pomiarów elektrycznych ogniw PTB7-Th:C₇₀. Dla pochodnych fullerenowych C₇₀ najwyższa sprawność, 6.07%, została osiągnięta również dla materiału referencyjnego PC₇₀BM. Ogniwo z PC₇₀BM generuje prąd zwarcia J_{sc} o 1 mA/cm² większy, niż próbka z PC₆₀BM co jest związane z wyższą absorpcją fullerenów C₇₀ w zakresie widzialnym światła słonecznego. Dla indenowych pochodnych C₇₀ najwyższa wydajność 3.77% osiągnęła ponownie próbka 70IPH z heksylowym łańcuchem bocznym. W stosunku do próbki referencyjnej spadek widoczny jest dla gęstości prądu i współczynnika wypełnienia, wynikającego przede wszystkim ze znacznie gorszych oporów wewnętrznych. Dodatkowo dla 70IPH nie obserwowano wzrostu napięcia obwodu otwartego, tak jak miało to miejsce dla pochodnych C₆₀. Zarówno dla dłuższych łańcuchów (70IPO), jak i krótszych (70IPB), obserwowano bardzo podobny spadek parametrów elektrycznych: prądu J_{sc}, FF i 0,1V niższy Voc. Dla pochodnej z jeszcze dłuższym łańcuchem 70IPD sprawność jest zbliżona do fullerenu z najkrótszym łańcuchem (70IPB), natomiast dla najdłuższego łańcucha 70IPL widoczny jest drobny wzrost.

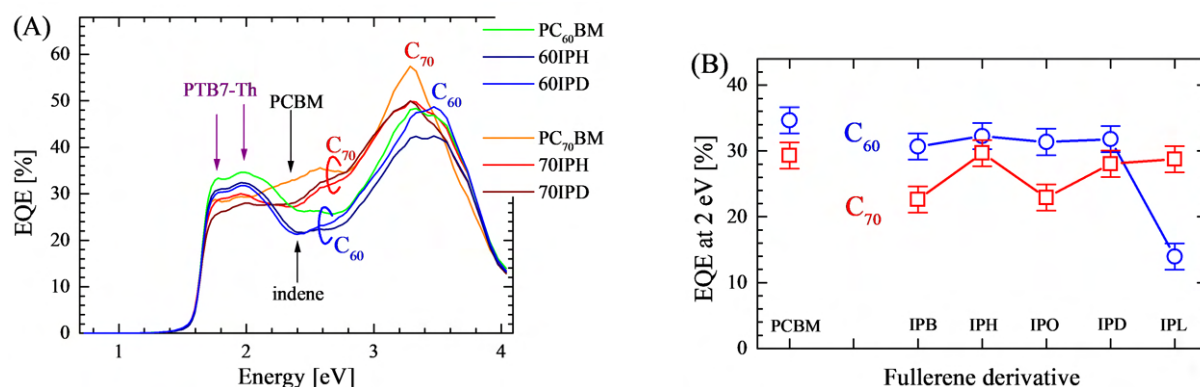


Rys. 4.2.8 (A) Średnia wydajność PCE i (B) napięcie obwodu otwarte Voc dla ogniów z różnymi pochodnymi fullerenowymi

W ramach podsumowania pomiarów elektrycznych ogniów przedstawiono zależność średniej z 8 pikseli wydajności ogniów PCE i napięcia obwodu otwartego Voc (rys. 4.2.8) w funkcji zastosowanej pochodnej fullerenowej (PCBM i fullereny indenowe o różnej długości łańcuch boczno). Analizując wykres wydajności (rys. 4.2.8A) dla pochodnych C₆₀ widoczne jest, że maksymalne PCE uzyskiwane jest dla pochodnej IPH natomiast wraz z dalszym wzrostem łańcucha wydajność maleje, natomiast dla łańcucha krótszego (IPB) sprawność jest prawie taka sama. Dla pochodnych C₇₀ zależność jest mniej intuicyjna: najwyższa sprawność również uzyskiwana jest dla IPH, natomiast dla reszty pochodnych sprawność jest znacząco niższa i brak jest widocznego trendu w funkcji długości łańcucha. Wydaje się, że poza 70IPH reszta pochodnych indenowych C₇₀ miała niższą i bardzo podobną wydajność. Dla obu pochodnych fullerenowych C₆₀ i C₇₀ ogniwa z referencyjnymi pochodnymi PCBM charakteryzowały się znacząco wyższymi wydajnościami, niż badane pochodne indenowe.

Na wykresie napięcia Voc (rys. 4.2.8B) dobrze widoczny jest trend praktycznie identyczny dla obu typu fullerenów C₆₀ i C₇₀. Maksimum jest osiągane dla pochodnej IPH, natomiast zarówno skrócenie, jak i wydłużanie łańcucha bocznego drastycznie obniża generowane napięcie. Jest to proces złożony, ponieważ na napięcie obwodu otwartego wpływa zarówno położenie poziomu LUMO akceptora, jak i jakość separacja faz donor akceptor. Wydaje się, że w przypadku pochodnych fullerenowych długość łańcucha nie wpływa w sposób znaczący na energie poziomu LUMO, natomiast na pewno długość łańcucha wpływa na morfologię warstwy aktywnej. W pracy [398], gdzie badano długość łańcucha dla pochodnych typu PC₆₀BM (PC₆₀BM ma najkrótszy łańcuch metylowy) napięcie obwodu otwartego miało analogiczną zależność: rosło wraz ze wzrostem długości, do 7 atomów węgla, a później malało. Maksymalna wydajność była natomiast osiągana dla prawie najkrótszych łańcuchów, co też

pokrywa się z prezentowanymi pomiarami dla pochodnych indenowych. Z badanych pochodnych wyłącznie 60IPH osiągnęło 30 meV wyższe napięcie obwodu otwartego od referencyjnego PC₆₀BM, najprawdopodobniej dzięki wpływowi indenowego podstawnika na poziom LUMO fullerenu. Dla pochodnych C₇₀ efekt ten nie był obserwowany, pochodna 70IPH generowała dokładnie to samo napięcie, co referencyjny materiał PC₇₀BM.

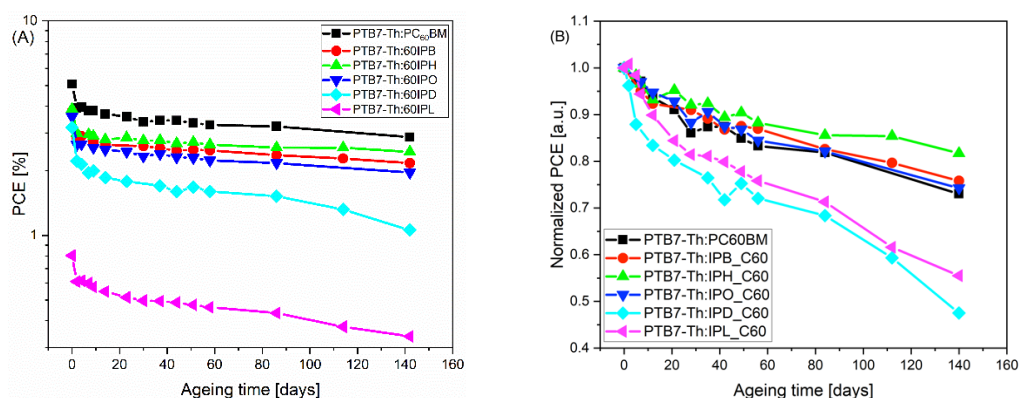


Rys. 4.2.9 (A) Widma zewnętrznej wydajności kwantowej ogniw z różnymi pochodnymi fullerenowymi (B) Intensywność sygnału EQE przy 2 eV dla donora PTB7-Th dla różnych pochodnych fullerenowych

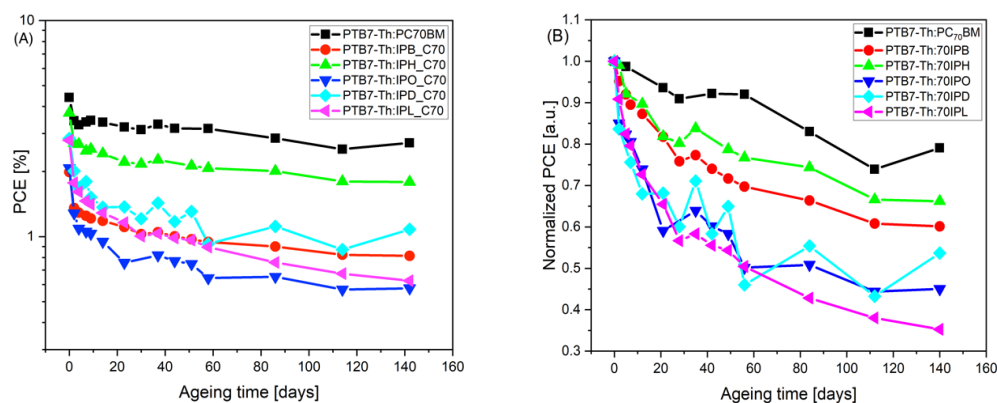
Na rys. 4.2.9A przedstawiono widma EQE najbardziej reprezentatywnych próbek: pochodne C₆₀ i C₇₀ dla referencyjnego PCBM, najlepszego IPB i jednego ze mniej wydajnych IPD. Absorpcja w PTB7-Th odpowiada podwójnemu pikowi (maksima w 1,75 eV i 1,95 eV) dla niskich energii widma EQE. W wyższych energiach widoczny jest pik dla absorpcji w pochodnych fullerenowych (3,5 eV dla pochodnych C₆₀ i 3,3 eV dla pochodnych C₇₀). Dodatkowo dla warstw z pochodnymi C₇₀ istnieje dodatkowy wzrost wydajności kwantowej w obszarze widzialnym 2,4 - 3,2 eV będącym absorpcją w fullerenach C₇₀. Powyżej 3,6 eV sygnał EQE zanika z racji absorpcji w szkle (podłożu ogniwa).

Na intensywność widm zewnętrznej wydajności kwantowej wpływa wydajność ogniwa, natomiast na widmach widoczne są różnice w przebiegu spektralnym dla pochodnych indenowych względem referencyjnych PC₆₀BM i PC₇₀BM. Pochodne PCBM mają wyższe EQE w okolicach 2.4 eV, pomimo braku w tym obszarze spektralnym zwiększonej absorpcji. Najprawdopodobniej pochodne PC₆₀BM i PC₇₀BM skuteczniej transportują ekscytyny do międzywarstwy z polimerem, co wykasuje na tworzenie bardziej optymalnej separacji faz donor:akceptor. Na te same wnioski wskazuje najwyższy współczynnik wypełnienia podczas pomiarów elektrycznych. Należy zwrócić uwagę, że główny sygnał od fullerenów w wysokich energiach ma najwyższą intensywność (0,3 - 0,5), co wskazuje, że pochodne fullerenowe bardzo efektywnie separują ekscytyny i transportują elektrony.

Intensywność wydajności kwantowej dla sygnału od donora PTB7-Th w funkcji użytej pochodnej fullerenowej wykreślono na rys. 4.2.9B. W większości wykres uwydatnia tę samą zależność co dla wykresu wydajności (rys. 4.2.8A): najwyższe wydajności dla IPH, najniższe dla IPL i prawie identyczne przebiegi. Warto zauważyć, że uwzględniając niepewności pomiarowe pochodne IPH miały tę samą wydajność kwantową dla sygnału od donora co referencyjne PCBM. Wskazuje to na tak samo wydajne rozdzielanie ekscytonów wykreowanych w donorze oraz zbliżony transport elektronów przez oba typy pochodnych fullerenowych.



Rys. 4.2.10 Wykresy starzenia na przestrzeni 140 dni ogniw z warstwą aktywną PTB7-Th:C₆₀: (A) bezwzględna wydajność PCE, (B) unormowana wydajność PCE

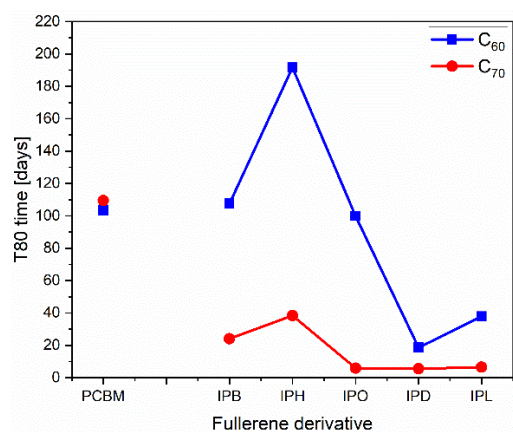


Rys. 4.2.11 Wykresy starzenia na przestrzeni 140 dni ogniw z warstwą aktywną PTB7-Th:C₇₀: (A) bezwzględna wydajność PCE, (B) unormowana wydajność PCE

Pomiary starzeniowe ogniw przeprowadzono przez 142 dni (ok. 20 tygodni) dla zaenkapsulowanych próbek przechowywanych na powietrzu w ciemności w temperaturze pokojowej. Wykresy bezwzględnych i unormowanych wydajności przedstawiono na rys. 4.2.10 i rys. 4.2.11 odpowiednio dla próbek z pochodnymi C₆₀ i C₇₀. Z racji szybkiego i przypadkowej szybkości degradacji w pierwszym dniu pomiarowym wyniki unormowano do wartości PCE w dniu pierwszym (zamiast zerowym), kiedy to degradacja się ustabilizowała [399]. Wyniki

unormowanych wydajności ekstrapolowano funkcją zaniku eksponentialnego, aby odczytać lub oszacować wartość czasów degradacji T80. Zależności czasów T80 dla różnych pochodnych fullerenowych przedstawiono na rys. 4.2.12.

Rysunki 4.2.11A i 4.2.11B przedstawiają zaniki bezwzględnej wydajności w skali logarytmicznej. Widoczny jest duży spadek PCE dla wszystkich próbek, który wydaje się być losowy. Spadek ten najprawdopodobniej wynika z pozostałości rozpuszczalnika w warstwie aktywnej [119], [230] lub wpływowi powietrzem, ponieważ enkapsulacją odbyła się dopiero po pierwszym pomiarze [207]. Dlatego pierwszy spadek został pominiętych w obliczeniach unormowanej wydajności i czasu degradacji T80. Dla pochodnych C₆₀ degradacja tylko dla najsłabszych próbek 60IPD i 60IPL przebiega szybciej, natomiast dla reszty pochodnych (60IPB, 60IPH, 60IPO) jest identyczna z degradacją dla próbki PC₆₀BM. W przypadku najlepszej próbki z 60IPH degradacja jest nawet wolniejsza, jednak może to być błąd pomiarowy (tylko jedna próbka na każdy materiał). Dla najlepszych próbek 60IPH i PC₆₀BM degradacja ma podobne tempo co obserwowane w literaturze dla ogniów w konfiguracji prostej PTB7-Th:fulleren z warstwą HTL PEDOT:PSS [220], [400]–[402]. Po upływie 142 dni pozostawało około 0,75 wydajności początkowej, dla najlepszych próbek C₆₀. Natomiast dla pochodnych C₇₀ zależność starzeniowa jest inna, najwolniej degraduje się próbka z PC₇₀BM (0,8PCE₀), potem zauważalnie szybciej 70IPH (0,65PCE₀), a następnie 70IPB(0,6PCE₀). Wydaje się, że próbki C₇₀ starzeją się tym szybciej, im niższą miały wydajność wejściową oraz próbki z fullerenami C₆₀ były bardziej stabilne, choć nie ma na to logicznego wytłumaczenia. Jednakże, w przypadku pochodnych C₆₀ można powiedzieć, że udane próbki z pochodnymi indenowymi (60IPB, 60IPH, 60IPO) były tak samo stabilne jak dla materiału referencyjnego PC₆₀BM. Podobne zależności obserwowano podczas badań innych pochodnych fullerenowych [M11].



Rys. 4.2.12 Czas degradacji T80 dla ogniów z różnymi pochodnymi fullerenowymi

Na zależności czasu degradacji T80 (rys. 4.2.12) widoczne jest, że dla referencyjnych materiałów PC₆₀BM i PC₇₀BM uzyskano dokładnie taki sam czas T80 105-110 dni. Jest to wyniki przewidywany, ponieważ mimo że PC₇₀BM generuje większy fotoprąd to rodzaj fullerenu nie powinien być wpływu na tempo degradacji. Dla indenowych pochodnych C₆₀ próbki 60IPB i 60IPO uzyskały podobny czas degradacji na poziomie około 100 dni, natomiast najwyższą stabilnością charakteryzowała się próbka 60IPH z czasem T80 równym 195 dni. Ogniwa z mało wydajnymi pochodowymi 60IPD i 60IPL miały znacznie niższe czasy degradacji (20 - 40 dni).

Dla ogniów z pochodnymi indenowymi C₇₀ obserwowano znacznie niższe czasy degradacji w stosunku do pochodnych C₆₀. Dla próbek 70IPB i 70IPH czas T80 wynosił odpowiednio 20 i 40 dni, czyli znacząco krócej niż dla referencyjnej próbki z PC₇₀BM. Dla próbek 70IPO, 70IPD i 70IPL wydajność początkowo była wyższa niż dla próbki 70IPB, natomiast ich czasy degradacji był jeszcze niższe (około 5-10 dni). Widoczna jest jasna zależność, że stabilność rośnie od IPB do IPH, a następnie spada od IPH do IPL: gładsza zależność dla pochodnych C₆₀ i skokowa zależności dla C₇₀. Wydaje się, że zależności czasu degradacji T80 silnie przypominają przebieg dla wykresu napięcia Voc (rys. 4.2.8B). Dla obu typów fullerenów indenowych C₆₀ i C₇₀ najwyższą stabilność miały ogniwy z pochodnymi IPH. Wskazuje to, że łańcuch heksylowym jest optymalny zarówno pod kątem początkowej wydajności, jak i najwyższej stabilności. Najprawdopodobniej bardziej optymalna morfologia warstwy aktywnej dla pochodnych IPH jest bardziej odporna na dyfuzję tlenu i wody z powietrza.

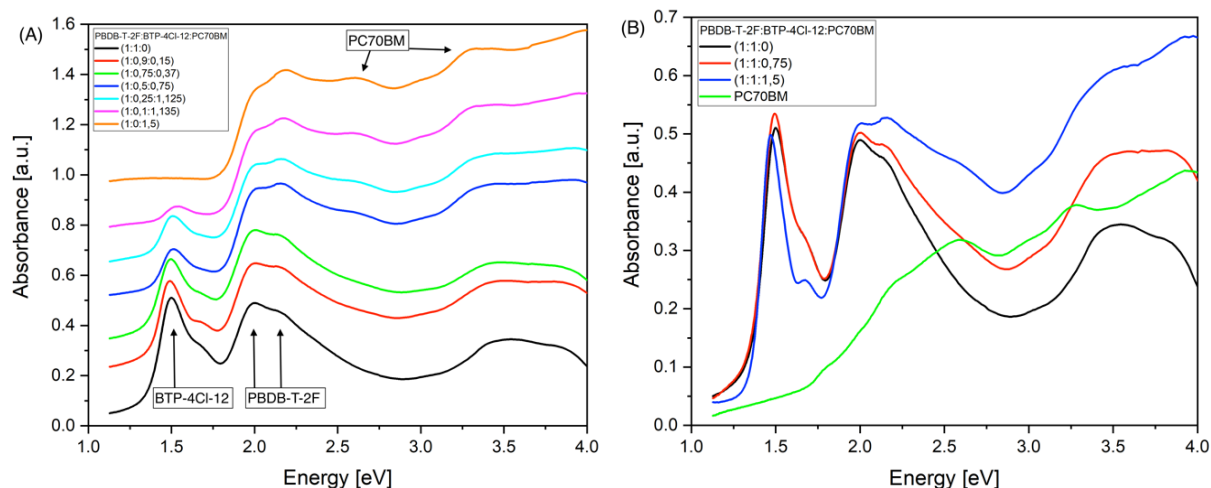
4.3 Trójskładnikowe warstwy aktywne z różnymi proporcjami akceptorów

Ze względu na dużą popularność w literaturze w ostatnich latach badań ogniw polimerowych opartych o trójskładnikowe warstwy aktywne, postanowiłem również przeprowadzić takie badania. Najwięcej korzyści daje zastosowanie dwóch akceptorów, ponieważ dodatkowy akceptor zwiększa efektywny zakres absorpcji, natomiast różne najnowsze materiały donorowe niewiele różnią się od siebie zakresem absorpcji. Na podstawie wcześniejszych wyników zanotowałem, że najwyższe wydajność osiągały próbki z warstwą aktywną PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 oparte o nowy, obiecujący polimer oraz nie-fullerenowy akceptor. Ogniwa te generowały wysoki fotoprąd, będący zasługą dodatkowej absorpcji w niskich energiach przez akceptor BTP-4Cl-12 (rozdział 2.6). Spośród wcześniej używanych materiałów, najwyższą stabilność oraz najwyższe współczynniki wypełnienia FF osiągnęto dla ogniw PTB7-Th:PC₇₀BM, w dużej mierze dzięki akceptorowi PC₇₀BM, który charakteryzuje się dobrą absorpcją w wysokich energiach. Postanowiłem zatem zastosować to, co najlepsze w każdej konfiguracji i zaplanowałem warstwę aktywną z dwoma akceptorami: PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM).

Niezależnie sprawdziłem, czy energia poziomów HOMO/LUMO daje korzystny układ zarówno dla elektronów, jak i dziur (rozdział 2.6, rys. 2.6.4). Można zauważyć, że elektrony mogą swobodnie przepływać z donora PBDB-T-2F do obu akceptorów, oraz z BTP-4Cl-12 do PC₇₀BM, co jest korzystne, gdyż w BTP-4Cl-12 zachodzi większa generacja ekscytonów, niż w fullerenie. Dziury mogą również z korzyścią energetyczną przepływać z obu akceptorów do donora oraz z PC₇₀BM do BTP-4Cl-12.

Warstwa aktywna PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) nie została opisana w literaturze, więc wymagała wstępnej optymalizacji. Zastosowano najlepiej pracującą konfigurację prostą ITO/PEDOT:PSS/active_layer/Al. Warstwę aktywną wygrzewano zgodnie z wcześniejszymi doświadczeniami. Kluczowym problemem była optymalizacja zawartości akceptorów, czemu poświęcono ten rozdział. Zastosowano dwa podejścia optymalizacji. W pierwszym (rys. 4.3.1a, rys. 4.3.2 i tabela 4.3.1) trzymano stałe całkowite stężenie roztworu PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) oraz zawartość donora, a zmieniano tylko stosunek BTP-4Cl-12:PC₇₀BM, w szerokim zakresie proporcji. Celem tego było otrzymywanie mniej więcej tych samych grubości warstw (stałe stężenie) oraz przebadać dokładnie wpływ stosunku akceptor1:akceptor2 w całym zakresie. Zbadano ogniwo ze skrajnymi stosunkami akceptor1:akceptor2, czyli dla warstw dwuskładniowych (1:1:(0 i 1:(0,1,5)), dla niskich zawartości dodatkowego akceptora (1:(0,9:0,15 i 1:(0,1:1,35)) oraz wartości pośrednie (1:(0,75:0,37 ; 1:(0,5:0,75 ; 1:(0,25:1,125)). Całkowite stężenie roztworu PBDB-T-2F:(BTP-

4Cl-12:PC₇₀BM) 18 mg/ml trzymane było na tym samym poziomie, co dla roztworu dwuskładnikowego PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 (1:1) badanego wcześniej. Drugim podejściem było wyjście od dwuskładnikowego roztworu PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 (1:1) o stężeniu również 18 mg/ml, a następnie dodatkowe zwiększenia zawartości akceptora² PC₇₀BM (Rys. 4.3.3 i tabela 4.3.2). W tym przypadku chciano zachować sprawdzoną zawartość i stężenie PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 i specjalnie dodać drugiego akceptora, w celu znaczącego zwiększenia absorpcji promieniowania słonecznego w wysokich energiach fotonów. Przebadano dwa stosunki PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM): całkowity dodatek PC₇₀BM takiej samej ilości, gdyby stanowił wyłączny akceptor (1:1:1,5) oraz o połowę mniejszą ilość fullereny (1:1:(0,75)). W obu przypadkach zastosowano chloronaftalen (CN) jako dodatek do rozpuszczalnika dobrze pracujący w ogniwach dwuskładnikowych PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 (skład rozpuszczalnika CB+2%CN).

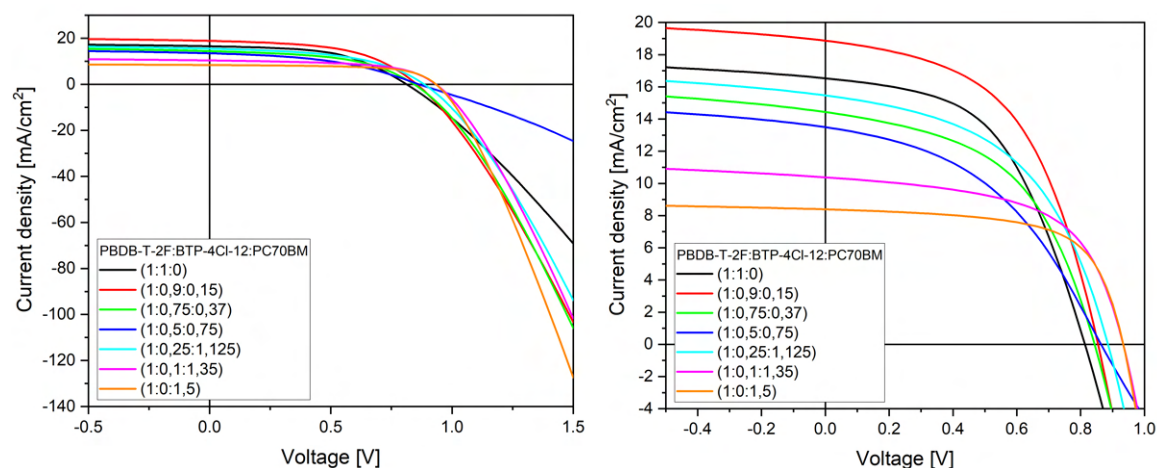


Rys. 4.3.1 Widma absorpcji warstw aktywnych PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM): A). Różne stosunki wagowe akceptor1:akceptor2 [każde kolejne widmo podniesione o +0,15 a.u.] B). Różne zawartości akceptora PC₇₀BM porównane z widmem czystego PC₇₀BM.

Optymalizację zawartości akceptorów w trójskładnikowej warstwie aktywnej PBDB-T-2F-BTP-4Cl-12:PC₇₀BM rozpoczęto od pomiaru widm absorpcji, aby poznać najlepszy stosunek akceptorów do absorpcji promieniowania słonecznego. Na rys. 4.3.1 przedstawiono widma absorpcji dla warstw w szerokim zakresie stosunków BTP-4Cl-12:PC₇₀BM przy trzymaniu stałego całkowitego stężenia roztworu. Widać, że zaplanowane podejście się powiodło, ponieważ dla każdej próbki pik pochodzący od donora PBDB-T-2F (1.9 - 2.4 eV) ma taką samą intensywność, a zmienia się wyłącznie sygnał od akceptorów. Wraz ze zwiększaniem zawartości PC₇₀BM, czyli zmniejszaniem zawartości BTP-4Cl-12, widać zanik piku BTP-4Cl-12 przy 1.5 eV oraz wzrost sygnału 2.6 eV i 3.4 eV pochodzącego od fullereny. Pod względem

samej absorpcji promieniowania słonecznego najbardziej optymalne są warstwą z wysoką zawartością BTP-4Cl-12 i małym dodatkiem PC₇₀BM 1:(0,9:0,15) - 1:(0,5:0,75), ponieważ to BTP-4Cl-12 jest silniejszym absorberem w niskich energiach, gdzie intensywność promieniowania słonecznego jest stosunków wysoka, natomiast maksimum absorpcji PC₇₀BM wypada w obszarze koloru niebieskiego i nadfioletu, gdzie intensywność słoneczna jest znacznie niższa. Gdybym miał przewidywać tylko z widm absorpcji zaryzykowałbym stwierdzenie, że szanse na największą wydajność mają próbki PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) 1:(0,9:0,15) i 1:(0,75:0,37), gdzie ilość BTP-4Cl-12 jest cały czas dość wysoka, a jednak absorpcja powiększona jest o absorpcję na drugim akceptorze PC₇₀BM.

Wyniki pomiarów absorpcji optycznej dla drugiego podejścia, gdzie dodatkowo dodawany był PC₇₀BM jako drugi akceptor, przedstawiane zostały na rys. 4.3.1b. Również w tym przypadku został osiągnięty zamierzony efekt utrzymania stałej zawartości PBDB-T-2F-BTP-4Cl-12, a zwiększania jedynie ilości PC₇₀BM. Można zauważyć, że sygnał od BTP-4Cl-12 w 1.5 eV pozostaje niezmienny, podobnie jak pik od PBDB-T-2F w zakresie 1.9 - 2.4 eV, jednak tutaj następuje delikatny wzrost intensywności, ponieważ w tym obszarze spektralnym nakłada się absorpcja od PC₇₀BM. Powyżej 2.4 eV całe widmo rośnie wraz z dodawaniem PC₇₀BM, głównie w obu pikach fullereny, w 2.6 eV i 3.4 eV. W tym przypadku, gdybym miał przewidywać najbardziej optymalny stosunek postawiłbym na 1:(1:0,75), gdzie wzrost absorpcji od PC₇₀BM jest niewielki i wydaje się być odpowiedni (podobne intensywności absorpcji w maksimum dla wszystkich trzech składników). W przypadku większego dodatku drugiego akceptora 1:(1:1,5) sygnał od PC₇₀BM w wysokich energiach przekracza zarówno sygnał do pierwszego akceptora, jaki i donora, przez co istnieje też ryzyko zbyt grubej warstwy. Intensywność słoneczna w zakresie PC₇₀BM jest niewielka, więc takie zwiększanie zawartości fullereny prawdopodobnie już nieznacznie tylko zwiększa ilości pochłoniętych fotonów, a więc i niewiele zwiększa generowany fotoprąd. Trzeba pamiętać, że w przypadku ogniwa dwuskładnikowych, np. PBDB-T-2F:PC₇₀BM akceptor ma za zadanie rozdzielanie wzbudzonych ekscytonów i transport elektronów, przez co musi być go odpowiednia ilość w stosunku do zawartości donora. Kiedy jednak mamy już jeden akceptor w PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12, a tylko dokładamy drugi akceptor w celu zwiększenia absorpcji, nie potrzebna jest aż tak wysoka jego zawartość.



Rys. 4.3.2 Charakterystyki J-V ogniw w konfiguracji prostej z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych stosunków wagowych akceptorów.

Tabela 4.3.1 Parametry elektryczne ogniw w konfiguracji prostej z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F-BTP-4Cl-12:PC₇₀BM dla różnych stosunków wagowych akceptorów.

Próbka PBDB-T-2F:(BTP-4Cl- 12:PC70BM)	Voc [V]	Jsc [mA/cm²]	FF [%]	Rs [Ω*cm²]	Rsh [Ω*cm²]	PCE [%]	3 cells Av. PCE [%]	8 cells Av. PCE [%]
1:1:(0)	0,813	16,5	51,3	8,59	488	6,901	6,700 ±0,183	5,492 ±1,366
1:(0,9:0,15)	0,855	18,9	51,7	5,24	395	8,338	8,214 ±0,116	7,769 ±0,361
1:(0,75:0,37))	0,847	14,4	50,2	4,83	344	6,111	5,783 ±0,234	5,450 ±0,338
1:(0,5:0,75)	0,864	13,5	43,4	23,2	325	5,060	4,810 ±0,201	Brak danych
1:(0,25:1,125)	0,886	15,5	49,5	5,29	366	6,774	6,629 ±0,102	6,129 ±0,460
1:(0,1:1,35)	0,933	10,4	57,7	4,61	720	5,585	5,559 ±0,019	5,459 ±0,099
1:(0:1,5)	0,934	8,39	64,3	3,69	1610	5,036	4,921 ±0,089	4,811 ±0,300

Wyniki pomiarów prądowo-napięciowych dla ogniw z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) ze stałym całkowitym stężeniem roztworu i zmiennym stosunkiem akceptor1:akceptor2 przedstawione zostały na rys. 4.3.2 i tabeli 4.3.1. Charakterystyki J-V i parametry elektryczne dla skrajnych próbek dwuskładnikowych całkowicie pokrywają się z przewidywaniami i wcześniejszymi badaniami. Dla próbki wyłącznie z akceptorem1 BTP-4Cl-12, czyli o stosunku 1:(1:0), osiągnięto wyższą sprawność 6,9%, dzięki wysokiej gęstości prądu 16,5 mA/cm². Była to zasługa wysokiej absorpcji BTP-4Cl-12 w niskich energiach. Napięcie Voc wyniosło 0,81 V, współczynniki wypełnienia 51,3%, w obu przypadkach bardzo poprawne i wysokie wyniki. Na niekorzyść współczynnika wypełnienia działał na pewno dość wysoki opór szeregowy 8,6 Ωcm² (wyplaszczona niebieska charakterystyka na rys. 4.3.1 w ujemnych prądach).

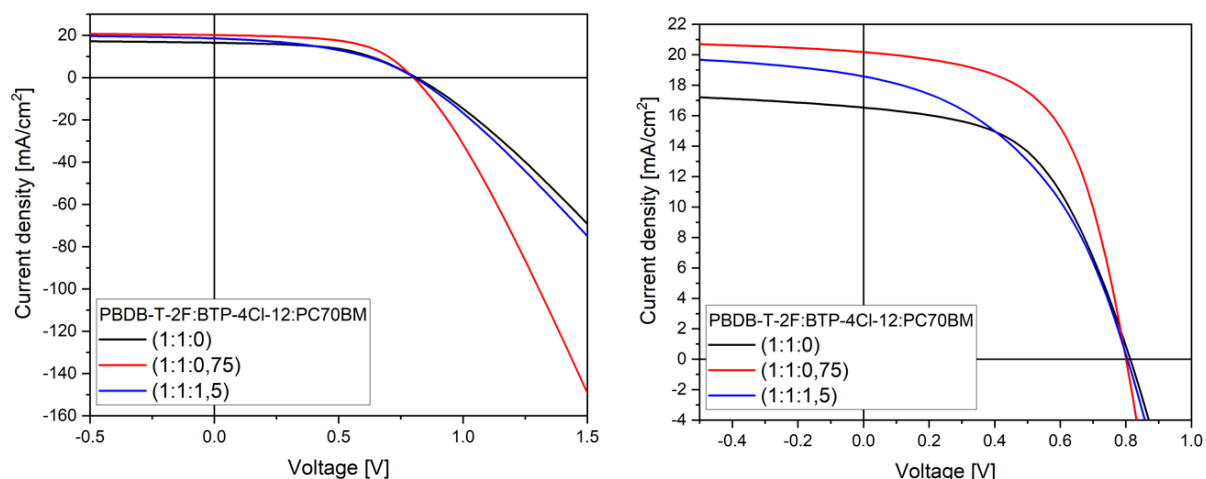
Dla próbki wyłącznie z akceptorem2 PC₇₀BM, o stosunku 1:(0:1,5), osiągnięto niższą sprawność 5,0%, a gęstości prądu wyniosła 8,4 mA/cm². W tym przypadku, generowany prąd,

a więc i wydajność ogniwa, były niższe przez mniejszą absorpcję promieniowania słonecznego PC₇₀BM, w porównaniu do próbki z samym BTP-4Cl-12. Napięcie obwodu otwartego 0,93 V było znacząco wyższe, co wynikało z wyższej różnicy energii poziomów LUMO akceptora i HOMO donora (1.54 V dla PBDB-T-2F:PC₇₀BM i 1.36V dla PBDB-T-2F-BTP-4Cl-12). Obliczone teoretyczne napięcia Voc były bardzo bliskie uzyskanym w doświadczeniu (patrz rozdział 2.6). Również współczynnik wypełnienia 64,3% był znacznie wyższy dla ogniwa z samym PC₇₀BM. Przyczyn tego może być wiele: bardziej korzystna separacja faz między donorem i PC₇₀BM (zarówno rozmiar domen, jak i gradient materiałów wzdłuż grubości warstwy), większe przewodnictwo elektronowe fullereny, lepszy kontakt elektryczny między fullerenem i katodą Al. Na wysoki współczynnik wypełnienia składały się praktycznie 3 razy lepsze opory wewnętrzne, w stosunku do próbki z samym BTP-4Cl-12, w tym rekordowo wysoki opór upływu 1610 Ωcm^2 .

Dla próbek z warstwami potrójnymi najwyższą wydajność 8,3%, osiągnęło ogniwo z największą ilością akceptora BTP-4Cl-12 i najmniejszym dodatkiem PC₇₀BM, czyli o stosunku 1:(0,9:0,15). Sprawność ta była też znacząco wyższa, niż dla ogniwa z warstwą podwójną PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12. Niewielki dodatek PC₇₀BM poprawił zauważalnie gęstości prądu zwarcia do 18,9 mA/cm² dzięki zwiększonej absorpcji w wysokich energiach oraz podniósł również napięcie Voc o 40 meV. Współczynnik wypełnienia pozostał praktycznie bez zmian w stosunku do próbki dwuskładnikowej, jednak składające się na niego opory wewnętrzne uległy zmianie, opór szeregowy się poprawił, jednak zmniejszył się opór upływu. Średnie wydajności z trzech i 8 pikseli również potwierdzają trend, że próbka z najmniejszym dodatkiem PC₇₀BM 1:(0,9:0,15) ma najbardziej optymalny stosunek akceptor1:akceptor2.

Podsumowując analizę parametrów elektrycznych dla wszystkich należy stwierdzić, że wraz z dodatkiem akceptora PC₇₀BM i ubytkiem BTP-4Cl-12 jednocześnie rośnie napięcie obwodu otwartego będące odpowiednią średnią między wartościami dla próbek dwuskładnikowych (odpowiedni udział obu akceptorów). Dla większości próbek widać tendencję, że im większy udział obu akceptorów tym gorsze wyniki, im więcej PC₇₀BM tym wyższe współczynniki wypełnienia, ale niższe gęstości prądu zwarcia. Dla pośredniej próbki 1:(0,5:0,75) sprawność i współczynnik wypełnienia była najniższe. Prawdopodobnie, gdy jeden akceptor dominuje, a drugi jest tylko dodatkiem separacja faz donor:akceptor jest zbliżona do sytuacji i z jednym dominującym akceptorem. W przypadku podobnej zawartości dwóch akceptorów następuje konfiguracja pośrednia między dwoma akceptorami, co staje się niekorzystne. Tylko jednak próbka PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) 1:(0,25:1,125) z dużą ilością PC₇₀BM i dodatkiem BTP-4Cl-12 zachowała się niezgodnie z trendem, osiągając dość wysoką wartość wydajności 6,8%, czyli prawie tyle samo, co dla próbki dwuskładnikowej z

samym akceptorem BTP-4Cl-12. Miała ona znaczącą gęstość prądu $15,5 \text{ mA/cm}^2$, co sugeruje, że w tym przypadku było wysoka zawartość PC70BM, co nadawało korzystnej separacji faz donor:akceptor, natomiast dodatek BTP-4Cl-12 również był znaczący, co skutkowało wysoką absorpcji i generacją fotoprądu.



Rys. 4.3.3 Charakterystyki J-V ogniw w konfiguracji prostej z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych zawartości akceptora PC₇₀BM.

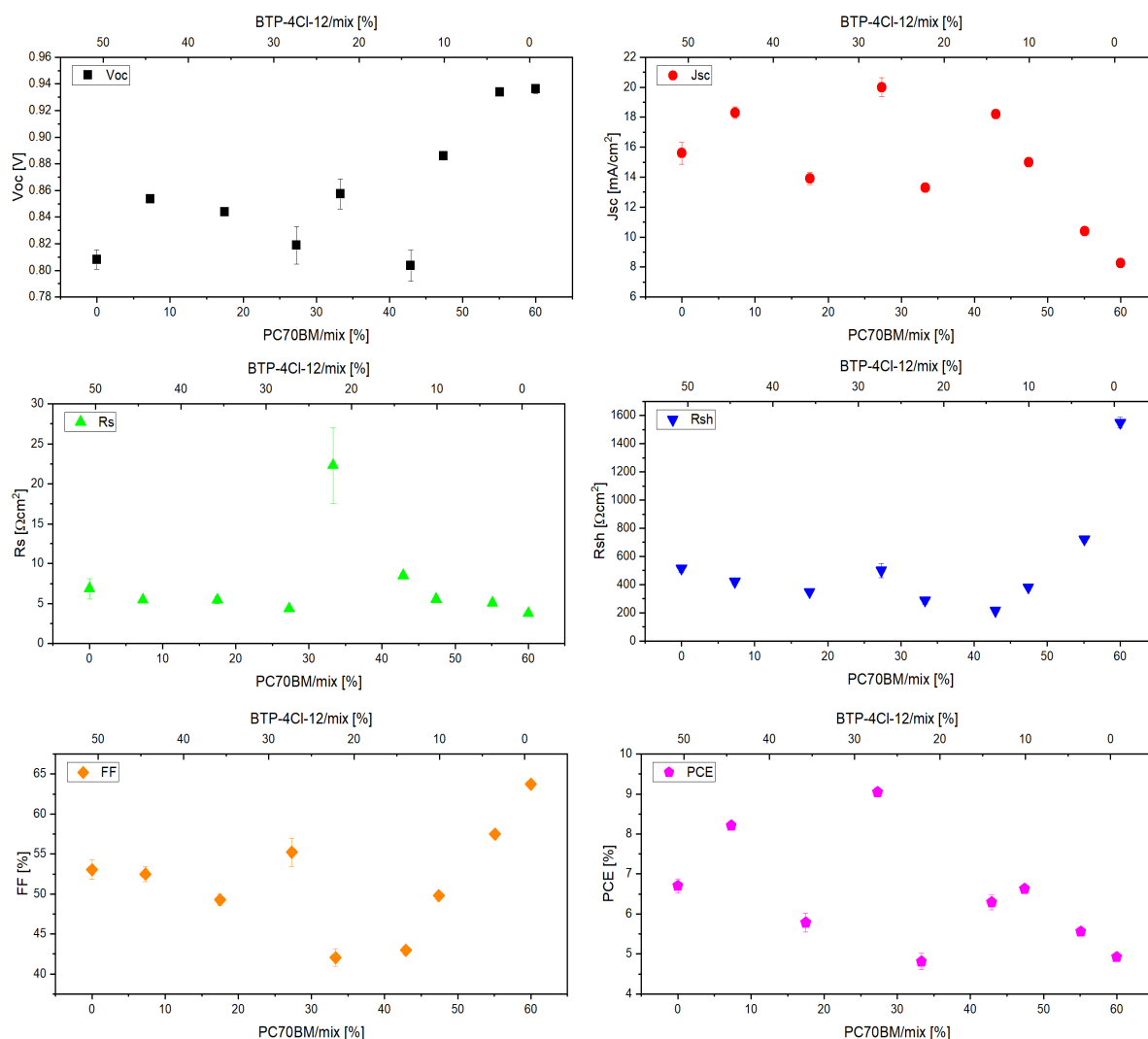
Tabela 4.3.2 Parametry elektryczne ogniw w konfiguracji prostej z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F-BTP-4Cl-12:PC₇₀BM dla różnych zawartości akceptora PC₇₀BM

Próbka PBDB-T-2F:(BTP- 4Cl-12:PC ₇₀ BM)	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	FF [%]	Rs [Ω*cm ²]	Rsh [Ω*cm ²]	PCE [%]	3 cells Av. PCE [%]	8 cells Av. PCE [%]
1:(1:0)	0,813	16,5	51,3	8,59	488	6,901	6,700 ±0,183	5,492 ±1,366
1:(1:0,75)	0,801	20,2	57,0	4,00	534	9,201	9,046 ±0,111	8,632 ±0,429
1:(1:1,5)	0,805	18,6	43,8	8,15	231	6,542	6,292 ±0,185	5,796 ±0,421

Dla badań prądowych ogniw z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM), gdzie trzymane było stałe stężenie i stosunek mieszaniny PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12, a dodatkowo dodawany był drugi akceptor PC₇₀BM wyniki zaprezentowano na rys. 4.3.3 i tabeli 4.3.2. Referencją dla próbek było ogniwo dwuskładnikowe PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 1:(1:0) z poprzednich badań. W tym przypadku również pokryły się przewidywania z pomiarów absorpcji optycznej. Najwyższą sprawność osiągnęło ogniwo 1:(1:0,75) z mniejszą zawartością drugiego akceptora PC₇₀BM. Próbką ta osiągnęła wyjątkowo wysoką gęstość prądu zwarcia Jsc $20,2 \text{ mA/cm}^2$ w stosunku do referencyjnej próbki dwuskładnikowej, dzięki dużej dodatkowej absorpcji fullereny (wzrost o ponad 20%). Również współczynniki wypełnienia 57% uległ zauważalnej poprawie, dzięki zmniejszeniu oporu szeregowego, który w próbce referencyjnej był dość wysoki. Tak jak obserwowaliśmy w badaniach ze stałym stężeniem

roztworu najmniejszy dodatek fullereny znacząco poprawia opór szeregowy ogniwa. Dobrze widać na rys. 4.3.3B czerwona krzywa zakresła dużo większą powierzchnię niż czarna krzywa dla próbki dwuskładnikowej. Napięcie obwodu nie zaczęło się zmniejszać (na granicy błędów statystycznych), na odwrót jak było to przypadku trzymania stałego stosunku akceptor1:akceptor2. Analizując średnią wydajność uwzględniając ich niepewności można potwierdzić, że przyrost wydajności dla próbki 1:(1:0,75) nie był przypadkowym wynikiem. Średnia z 3 pikseli dla najlepszego ogniwa wyniosła $9,0 \pm 0,1\%$, a dla próbki referencyjnej $6,7 \pm 0,2\%$.

Dla próbki (1:1:1,5) z największą zawartością akceptora PC₇₀BM, również obserwowano wzrost gęstości prądu zwarcia, jednak był on mniejszy, niż dla ogniwa 1:(1:0,75) zapewne przez większy opór ogniwa, wynikający ze zbyt grubej warstwy. Wpłynęło to też na znacząco niższy współczynnik wypełnienia 44%, który bezpośrednio wpłynął na wydajność 6,6%, gorszą niż dla ogniwa referencyjnego. Prawdopodobnie jest to ten przypadek, gdzie nadmiar PC₇₀BM nie przyczynia się już do większej ilości absorbowania fotonów, jednak większa grubość warstwy i jej opór może negatywnie wpływać na separację faz donor:akceptor, co widzimy jako spadek współczynnik wypełnienia.



Rys. 4.3.4 Parametry elektryczne ogniw z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych stosunków wagowych akceptorów

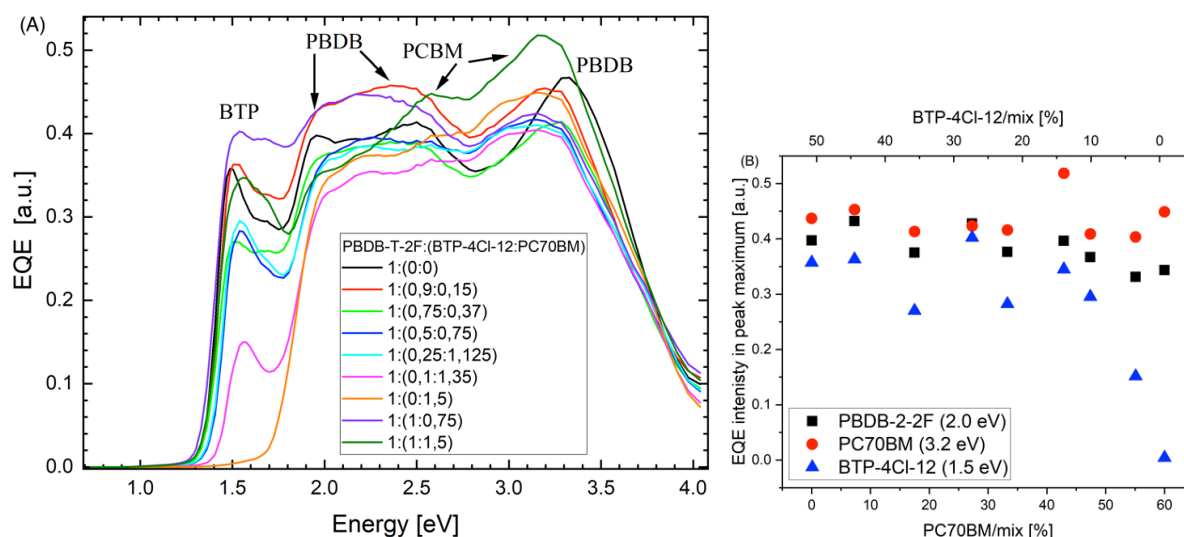
W celu dokładnego przeanalizowania wpływu zawartości akceptorów przygotowano wykresy średnich parametrów elektrycznych wraz z niepewnościami (rys. 4.3.4) w funkcji zawartości PC₇₀BM (dolne osie) oraz zawartości BTP-4Cl-12 (górne osie). W większości przypadków niepewności pomiarowe były niewielkie i można z całą pewnością analizować same punkty pomiarowe. Na początku warto jest wspomnieć, że 2 punkty pomiarowe w PC₇₀BM/mix 27,3% 1:(1:0,75) oraz 42,9% (1:1:1,5) pochodzą z serii badań dla dodatkowego dokładania PC₇₀BM do roztworu i miejscami nie pasują do trendów dla badań, gdzie trzymane było stałe stężenie roztworu.

W przypadku napięcia obwodu otwartego widoczny był jego wzrost wraz z dodawaniem PC₇₀BM, co uwidacznia wykres (2.4.4). Tłumaczone było to już wcześniej większą różnicą energii poziomów LUMO akceptora i HOMO donora dla PC₇₀BM, w stosunku do BTP-4Cl-12. Widać dwa momenty wzrostu napięcia, pierwszy przy najmniejszym dodatku fullerenu,

potem napięcie pozostaje mniej więcej stałe, aż do około 30% PC₇₀BM, kiedy napięcie znowu wzrasta i osiąga maksimum dla ogniwa z samym fullerenem jako akceptorem. Na wykresie gęstości prądu zwarcia widać odwrotne zjawisko, prąd maleje wraz ze wzrostem zawartości PC₇₀BM, ponieważ BTP-4Cl-12 absorbuje więcej fotonów z promieniowania słonecznego.

Opór szeregowy R_s jest mniej więcej stały, poza anomalną próbką 1:(0,5:0,75) z zawartością fullerenu 33,3%, która miała podobną zawartość obu akceptorów i charakteryzowała się najniższą sprawnością i współczynnikiem wypełnienia. Opór równoległy R_{sh} rósł wykładniczo wraz ze wzrostem zawartości PC₇₀BM. Tłumaczą to lepszą separacją faz donor:akceptor.

Zachowanie współczynnika wypełnienia jest mniej intuicyjne. Dla niskich zawartości PC₇₀BM pozostaje stały, następnie w pośrednich zawartościach obu akceptorów maleje, z racji prawdopodobnego niedopasowania separacji faz dla podobnej zawartości obu akceptorów. Dla największych zawartości PC₇₀BM współczynnik wypełnienia znowu rośnie, ponieważ opór upływu silnie rośnie dla wysokich koncentracji PC₇₀BM. Ostatni wykres pokazuje zachowanie wydajności PCE, która jest najtrudniejsza do analizy, ponieważ jest efektem wszystkich parametrów elektrycznych. Na pierwszy rzut oka wyniki wydają się być nieco losowe, ale pomijając punkty zawartości PC₇₀BM 27,3% oraz 42,9%, odpowiadające badaniom bez stałego stężenia roztworu, wyłania się czytelny obraz. Wychodząc z warstwy dwuskładnikowej PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 dodając małe ilości PC₇₀BM wydajność rośnie, bo rośnie absorpcja dzięki fullerenowi. Następnie dla pośrednich zawartości akceptorów wydajność maleje, przez niedopasowanie separacji faz donor:akceptor (silny spadek współczynnika wypełnienia). Gdy PC₇₀BM zaczyna stanowić większość, a BTP-4Cl-12 staje się dodatkiem, wydajność znowu nieco rośnie, gdyż przechodzimy w reżim małej zawartości jednego akceptora i dużej drugiego (w tym przedziale wydajności są niższe, niższe niż dla dużych zawartości BTP-4Cl-12). Ostatecznie dla największych zawartości PC₇₀BM lub całkowicie dwuskładnikowej warstwy PBDB-T-2F:PC₇₀BM wydajność maleje, ponieważ warstwy te absorbują najmniej promieniowania słonecznego (patrz rys. 4.3.1A oraz wykres J_{sc}). Nawet uwzględniając dwa niepasujące punkty PCE osiąga maksimum dla niskich – średnich zawartości PC₇₀BM i dużych zawartości BTP-4Cl-12.



Rys. 4.3.5 A) Zewnętrzna wydajność kwantowa ogni z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych stosunków wagowych akceptorów B) Wykres maksimum pików EQE w funkcji zawartości akceptorów

W celu przeanalizowania związku wydajności i efektywnego zakresu absorpcji promieniowania słonecznego, wykonano pomiary zewnętrznej wydajności kwantowej (EQE) ogni z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F-BTP-4Cl-12:PC₇₀BM z różną zawartością akceptorów (rys. 4.3.5a). Wysoka wartość wydajności w danym zakresie spektralnym, mówi nam nie tylko o wysokiej absorpcji i generacji nośników, ale również skutecznej separacji ekscytonów i transporcie elektronów i dziur do odpowiednich elektrod. Widma EQE dość dobrze pokrywają się z widmami absorpcji. Dla ogni z warstwą potrójną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) można wydzielić 4 osobne zakresy zaczynając od najniższych energii. Pierwszy zakres to absorpcja światła przez pierwszy akceptor BTP-4Cl-12 przy energii około 1,5 eV, drugi przez donor PBDB-T-2F w zakresie 1,8 – 2,5 eV. Trzeci zakres odpowiada absorpcji na drugim akceptorze PC₇₀BM z dwoma maksimami 2,6 eV i 3,3 eV natomiast czwarty w dodatkowym pikie od donora PBDB-T-2F przy około 3,5 – 3,6 eV (porównanie z widmami absorpcji na Rys. 4.3.1). W celu lepszego zobrazowania przebiegów EQE przygotowano wykres zależności maksimów pików EQE od zawartości akceptorów (rys. 4.3.5B). Dla wydajności kwantowej pochodzącej od akceptora BTP-4Cl-12, widać że najwyższe wartości osiąga dla najlepszej próbki 1:(1:0,75), sygnał od BTP-4Cl-12 jest najwyższy ponieważ, próbka zawierała dużą ilość tego akceptora. Można zauważyć, że sygnał od PC₇₀BM był identyczny z próbą zawierającą wyłącznie akceptor fullerenowy, co też wskazuje na dużą zawartość PC₇₀BM w tej warstwie. Również sygnał od donora PBDB-T-2F był najwyższy, co pokazuje, że dodatek dwóch akceptorów o kompatybilnych poziomach LUMO efektywnie rozdziela ekscytrony generowane w PBDB-T-2F. Porównując analogiczną

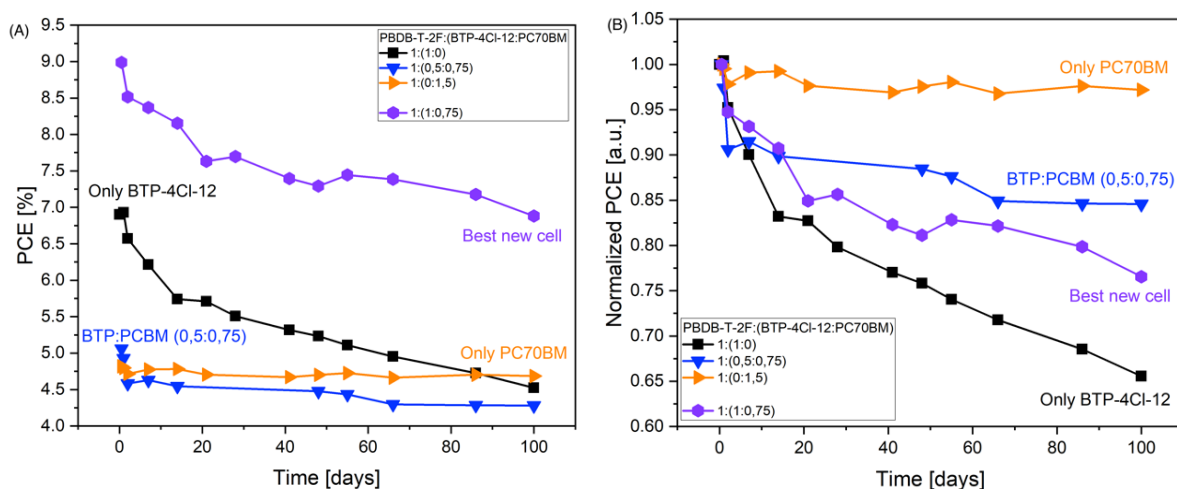
próbkę 1:(1:1,5) z wyższą zawartością akceptora PC₇₀BM widać, że wzrósł sygnał od fullereny, jednak znacznie obniżył się sygnał od BTP-4Cl-12 oraz PBDB-T-2F, mimo że ich zawartość była identyczna. Prawdopodobnie mniejszy procentowy udział BTP-4Cl-12 spowodował, że elektrony z BTP-4Cl-12 nie mogły swobodnie przepływać, bo z powodu niższej energii poziomu HOMO niż w PC₇₀BM, mogą przepływać tylko do elektrody Al, natomiast nie mogą do PC₇₀BM (rys. 2.6.4). Fullereny było w warstwie więcej, co sprawiało że domeny BTP-4Cl-12 miały mniejszy kontakt z katodą Al. Niższy sygnał od PBDB-T-2F prawdopodobnie był spowodowany też za dużą ilością akceptorów w warstwie, przez co rozmiar ścieżek i kontakt PEDOT:PSS był ograniczony. Dla drugiej w kolejności najlepszej próbki 1:(0,9:0,15) z małym dodatkiem PC₇₀BM widać bardzo podobną zależność, jak dla próbki 1:(1:0,75): wysoki sygnał od BTP-4Cl-12 oraz PBDB-T-2F.

Na obu wykresach widoczny jest spadek sygnału od BTP-4Cl-12 wraz ze spadkiem jego zawartości w warstwie, jednak dla stosunków BTP-4Cl-12 od 1 do 0,25 spadek ten jest niewielki, zapewne już taka ilość pozwala na efektywną absorpcję promieniowania słonecznego i rozdział ekscytonów. Dopiero dla próbki 1:(0,1:1,35) widać silny spadek, ponieważ BTP-4Cl-12 było już bardzo niewiele wewnątrz warstwy aktywnej, a dla próbki 1:(0:1,5) wyłącznie z jednym akceptorem PC₇₀BM sygnał zgodnie z przewidywaniami znika.

Sygnał od PBDB-T-2F w funkcji zawartości akceptora PC₇₀BM (rys. 4.3.5B) również powoli zanika, prawdopodobnie BTP-4Cl-12 efektywniej rozdziela ekscytrony z donora, niż pochodna fullerenową. Jest to szczególnie widoczne dla próbek 1:(0,1:1,35) i 1:(0:1,5) z najniższą zawartością akceptora BTP-4Cl-12 oraz z jego całkowitym brakiem. Sygnał od PC₇₀BM wydaje się być stały w funkcji zawartości akceptora PC₇₀BM, ponieważ nakłada się on silnie na drugie maksimum absorpcji PBDB-T-2F w wysokich energiach (wzrasta zawartość PC₇₀BM w warstwie więc wzrasta absorpcji w tym zakresie, jednak spada efektywne rozdzielanie ekscytonów z PBDB-T-2F).

Podsumowując badania zewnętrznej wydajności kwantowej ponownie widać, że największy zysk energetyczny uzyskuje się dla małych dodatków PC₇₀BM (próbki 1:(1:0,75) oraz 1:(0,9:0,15)). W porównaniu widmem próbki 1:(1:0) bez akceptora PC₇₀BM widać zwiększanie wydajności kwantowej w zakresach BTP-4Cl-12 oraz PBDB-T-2F, dzięki ułatwionemu transferowi elektronów na poziomie LUMO przez PC₇₀BM, a nie tylko bezpośrednio do katody Al. Wyższy sygnał od donora PBDB-T-2F pochodzi o tego, że w tym zakresie istnieje też dodatkowa absorpcja pochodząca od drugiego akceptora PC₇₀BM (widoczne na Rys. 4.3.1b z porównania widm mieszanin i czystego PC₇₀BM). Poza tym widoczny jest dodatkowy wzrost sygnału w zakresie głównej absorpcji PC₇₀BM 2.7 - 3.3 eV. Pokazuje to, że dodatek PC₇₀BM nie tylko zwiększa fotoprąd przez swoją dodatkową absorpcję,

ale też dzięki zwiększaniu przepływu elektronów z BTP-4Cl-12 do katody, częściowo przez PC₇₀BM.



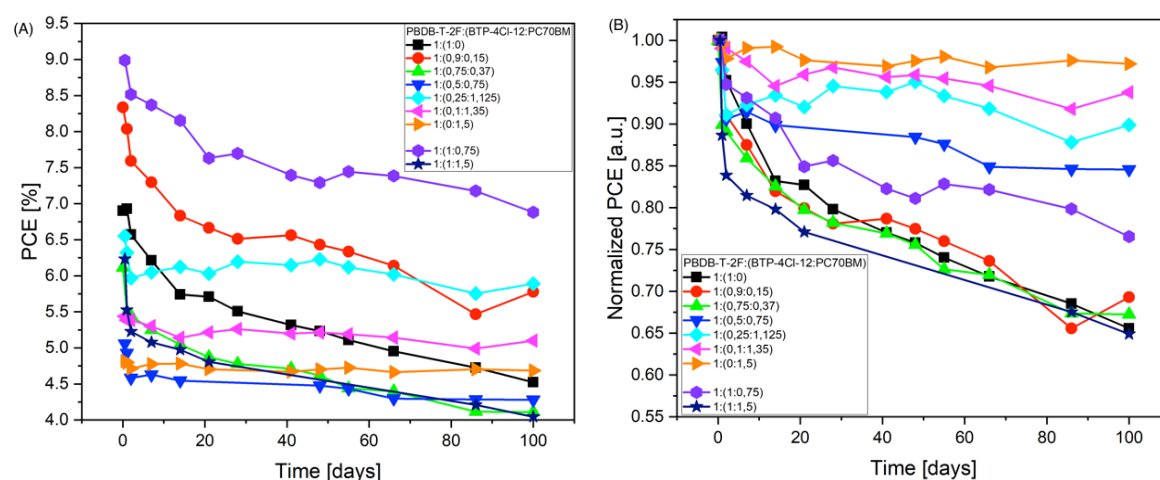
Rys. 4.3.6 Wykresy starzenia na przestrzeni 100 dni ogniw z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych stosunków wagowych (wybrane próbki): A) bezwzględna wydajność, B) unormowana wydajność [ogniwa zaenkapsulowane, przechowywane na powietrzu].

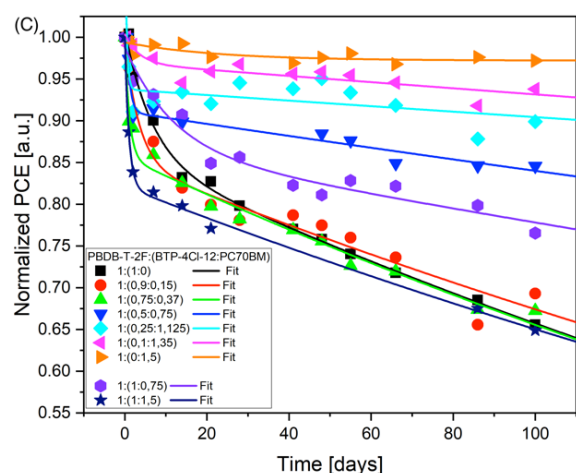
Do wstępnej analizy degradacji próbek z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) ze względu na zawartości akceptorów, przygotowano wykresy tylko z czterema wybranymi próbkami (rys. 4.3.6), aby wstępnie nie przytłaczać czytelnika ilością danych. Uwzględniono skrajne stosunki akceptor1:akceptor2, czyli próbki dwuskładnikowe, ogniwo o najwyższej wydajności (1:(1:0,75)) oraz próbkę pośrednią (1:(0,5:0,75)) z podobną zawartością obu akceptorów. Próbki mierzone były regularnie przez 100 dni. Pierwsze, co łatwo zauważyć, to wyjątkowo stabilne ogniwo zawierające wyłącznie akceptor PC₇₀BM (1:(0:1,5)). Na wykresie wydajności unormowanej (rys. 4.3.6B) widać tylko drobne skoki wydajności wynikające z lepszego lub gorszego kontaktu elektrycznego w trakcie pomiarów. Można powiedzieć, że wydajność jest prawie stała i degradacja próbki nie zachodzi. Po stu dniach zanotowano 98% wydajności początkowej (0,98PCE₀). Natomiast początkowa wydajność tej próbki nie była wyjątkowo wysoka, więc bezwzględna wydajność po 100 dniach nie jest rekordowym wynikiem. Drugą skrajną próbką było ogniwo wyłącznie z akceptorem BTP-4Cl-12, dla którego obserwowano najszybszą degradację. Widoczne jest wprawdzie szybsze starzenie, aż do około 16 dnia (0,83PCE₀), po czym następuje drobne spowolnienie i tempo tej degradacji utrzymuje się już do 100 dnia (spadek do 0,65PCE₀). Różnica w degradacji między dwoma akceptorami jest ogromna, poza tym próbki nie różniły się niczym innym. Analizując bezwzględną wydajność, widać że mimo, że ogniwo z akceptorem BTP-4Cl-12 zaczynało ze

stosunkowo wysokiej wydajności, po 100 dniach stało się gorsze od ogniwa z samym akceptorem PC₇₀BM, a ta różnica będzie się z czasem tylko zwiększać. Przypuszczamy, że BTP-4Cl-12 może reagować z tlenem pozostałym w ogniwie po procesie enkapsulacji. Unikać tego możnaby integrując napylarkę próżniową z komorą rękawicową. Ponadto enkapsulacja ogniw powinna odbywać się w komorze, w atmosferze argonu.

Dla próbki o najwyższej wejściowej wydajności z warstwą o stosunku (1:(1:0,75)) widać, że degradacja spowolniła w stosunku do próbki z samym akceptorem BTP-4Cl-12. Degradacja w pierwszych 20 dniach była delikatnie mniejsza, natomiast w dłuższych czasach ogniwo było znacznie stabilniejsze, choć cały czas widoczna jest degradacja. Zawartość BTP-4Cl-12 w tej próbce była identyczna, jednak zawierała duży dodatek również akceptora PC₇₀BM. Oczywistym jest, że obecność PC₇₀BM spowalnia degradację, ale ciężko jest zaproponować mechanizm tego zjawiska, bez poznania dokładnego powodu degradacji ogniw z BTP-4Cl-12. Próbka (1:(1:0,75)) po 100 dniach osiągnęła 0,76PCE₀. Mimo wysokiej nadal wysokiej degradacji, próbka miała najwyższą bezwzględną wydajność i po 100 dniach nadal była próbą o najwyższej sprawności. Musiałoby minąć bardzo dużo czasu (prawdopodobnie około 590 dni przy wydajności 4,1%), zanim bardzo stabilne ogniwo wyłącznie z akceptorem PC₇₀BM zrównałoby się z nim wydajnością.

Próbka z pośrednią zawartością obu akceptorów (1:(0,5:0,75)) miała również pośrednie tempo degradacji w stosunku do obu próbek dwuskładnikowych. Skrócony został czas pierwszej szybkiej degradacji do 3 dni, chociaż degradacja przebiegała bardziej intensywnie. W dłuższych czasach starzenie przebiegało znacznie wolniej niż w przypadku drugiej próbki trójskładnikowej i próbki dwuskładnikowej z samym BTP-4Cl-12, jednak degradacja cały czas postępowała. Potwierdza to, że im mniejsza zawartość BTP-4Cl-12, tym degradacja postępuje wolniej.





Rys. 4.3.7 Wykresy starzenia na przestrzeni 100 dni ogni w trójskładnikową warstwę aktywną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych stosunków wagowych akceptor1:akceptor2 (BTP-4Cl-12:PC₇₀BM): A) bezwzględna wydajność, B) wydajność unormowana, C) unormowana wydajność z dopasowanymi zanikami wykładniczymi [ogniwa zaenkapsulowane, przechowywane na powietrzu].

Na rys. 4.3.7 przedstawiono wszystkie wyniki starzenia ogni w trójskładnikową warstwę aktywną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych stosunków wagowych akceptor1:akceptor2. Na wykresie unormowanych wydajności (rys. 4.3.7B) można zauważyć, że krzywe starzenia układają się w grupy w zależności od zawartości akceptora PC₇₀BM. Poniżej najbardziej stabilnego ogniwa wyłącznie z PC₇₀BM (1:(0:1,5)) układają się dwie krzywe (1:(0,1:1,35)) i (1:(0,25:1,125)) o niskiej zawartości akceptora BTP-4Cl-12. Następnie po środku znajduje się grupa ogni zawierających podobną ilość obu akceptorów, czyli najlepsze ogniwo (1:(1:0,75)) oraz próbka (1:(0,5:0,75)), omówione w poprzednim akapicie. Ostatnią grupą o praktycznie identycznym najszybszym tempie degradacji są próbki o wysokiej zawartości akceptora BTP-4Cl-12 1:(0,75:0,37) i 1:(0,9:0,15) oraz ogniwo 1:(1:0) zawierające wyłącznie akceptor BTP-4Cl-12. Tutaj zalicza się też anomalna próbka 1:(1:1,5) o podobnej zawartości obu akceptorów, ale pochodzące z serii badań, gdzie nie trzymane było sumaryczne stężenie roztworu i PC₇₀BM było dodawane nadmiarowo. Łączenie się krzywych w omówione grupy potwierdza, że tempo starzenia zależy od zawartości akceptora BTP-4Cl-12 (im więcej tym szybsza degradacja).

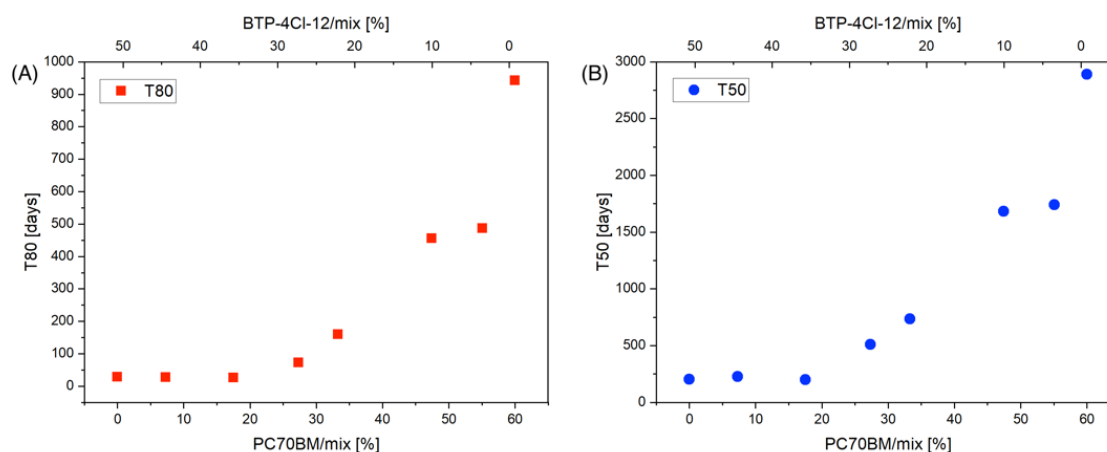
Na wykresie bezwzględnych wydajności (rys. 4.3.7A) nadal widoczne jest, że ogniwo o najwyższej początkowej wydajności (1:(1:0,75)) – krzywa fioletowa, po 100 dniach nadal ma najwyższą wydajność, mimo dość wysokiego tempa degradacji. Podobnym przypadkiem jest druga najlepsza próbka (1:(0,9:0,15)), posiadająca dużo akceptora BTP-4Cl-12, ale posiadające wysoką wydajność wejściową. Po 100 dniach jednak zrównała się ze znacznie stabilniejszą,

choć o mniejszej wydajności początkowej próbce (1:(0,25:1,125)) o niskiej zawartości BTP-4Cl-12.

Tabela 4.3.2 Czasy degradacji T80 i T50 ogniw PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych stosunków wagowych akceptor1:akceptor2 wyznaczone z dopasowania do wykresy 4.4.5

Próbka	(1:1:(0))	(1:(0,9:0,15))	(1:(0,75:0,37))	(1:(0,5:0,75))	(1:(0,25:1,125))	(1:(0,1:1,135))	(1:(0:1,5))	(1:1:(0,75))	(1:1:1,5)
PC ₇₀ BM mix	0%	7,3%	17,5%	33,3%	47,4%	55,1%	60%	27,3%	42,9%
T80 [dni]	28	27	26	160	456	487	943	73	11
T50 [dni]	202	228	201	735	1683	1742	2891	510	212

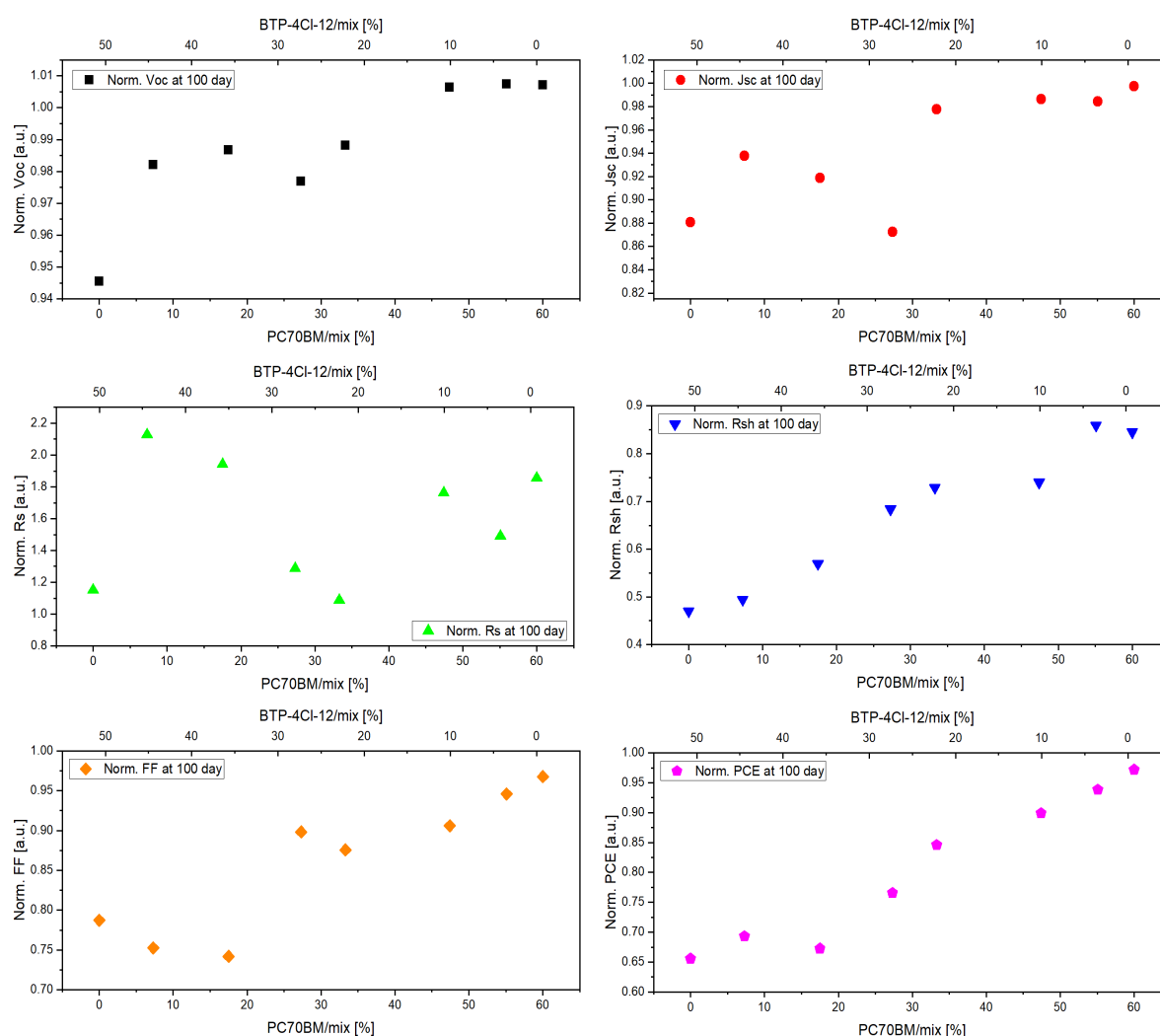
Do danych unormowanej wydajności (rys. 4.3.7B) dopasowano sumę dwóch zaników wykładniczych i wykres przedstawiano na rys. 4.3.7C. Z ekstrapolacji dopasowanych zaników wyznaczono czasy degradacji T80 i T50 (tabela 4.3.2). Wykresy czasów degradacji w funkcji procentowej zawartości akceptorów w warstwie aktywnej pokazano na rys. 4.3.8. Na wykresie postanowiono nie uwzględniać anomalnej próbki 1:(1:1,5) (czerwona kolumna w tabeli). Analizując wykres czasów degradacji widać idealną rosnącą zależność wykładniczą w funkcji procentowej zawartości akceptora PC₇₀BM. Dobrze widoczny jest punkt przy zawartości PC₇₀BM około 20%, kiedy stabilność zaczyna rosnąć.



Rys. 4.3.8 Wykres czasów degradacji ogniw PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych stosunków wagowych akceptor1:akceptor2: A) czas T80 B) czas T50,

Dla najbardziej stabilnego ogniwa (zawierającego wyłącznie akceptor PC₇₀BM) uzyskano rekordowo wysokie czasy degradacji: T80 na poziomie 949 dni i T50 około 2900 dni, co daje prawie 9 lat. Z kolei najmniej stabilne ogniwo (jako BTP-4Cl-12 jako akceptor) charakteryzowało się 34 krotnie niższym czasem T80 (28 dni) oraz 14 krotnie niższym czasem T50 (202 dni). Dla próbki (1:(1:0,75)) o najwyższej wydajności początkowej czas T80 też był

dość krótki (73 dni), natomiast czas T50 (510 dni) był już zadowalającym wynikiem. Obie próbki (1:(0,25:1,125)) i (1:(0,1:1,135)), z niskimi zawartościami akceptora BTP-4Cl-12, charakteryzujące się wysoką stabilnością, mają czasy degradacji T50 na poziomie 1700 dni (4.5 roku). Pokazuje to wielką różnicę w stabilności ogniów z tymi dwoma akceptorami, gdzie najsłabsza próbka przez pół roku zestarzeje się tak samo, jak najlepsza próbka po 9 latach. W komercyjnych ogniach słonecznych najczęściej porównuje się wartość T80, określającą umowny czas pracy paneli. Dla komercyjnie dostępnych ogniów krzemowych wynosi około 25 lat. Wynik 9 lat dla próbki laboratoryjnej, która w żadnym stopniu jest niezaprojektowana do tak długiej pracy, jest bardzo pozytywnym przywidywaniem. Trzeba pamiętać, że opisane tutaj czasy degradacji są czasem „shelf time”, dla przechowywanych próbek na powietrzu i podawanym pomiarom tylko raz na jakiś czas i przez resztę czasu nie są wystawiane na słońce oraz warunki atmosferyczne. W przypadku ogniów komercyjnych mówimy o 25 latach pracy na powietrzu i codziennej ekspozycji na słońce i warunki zewnętrzne.



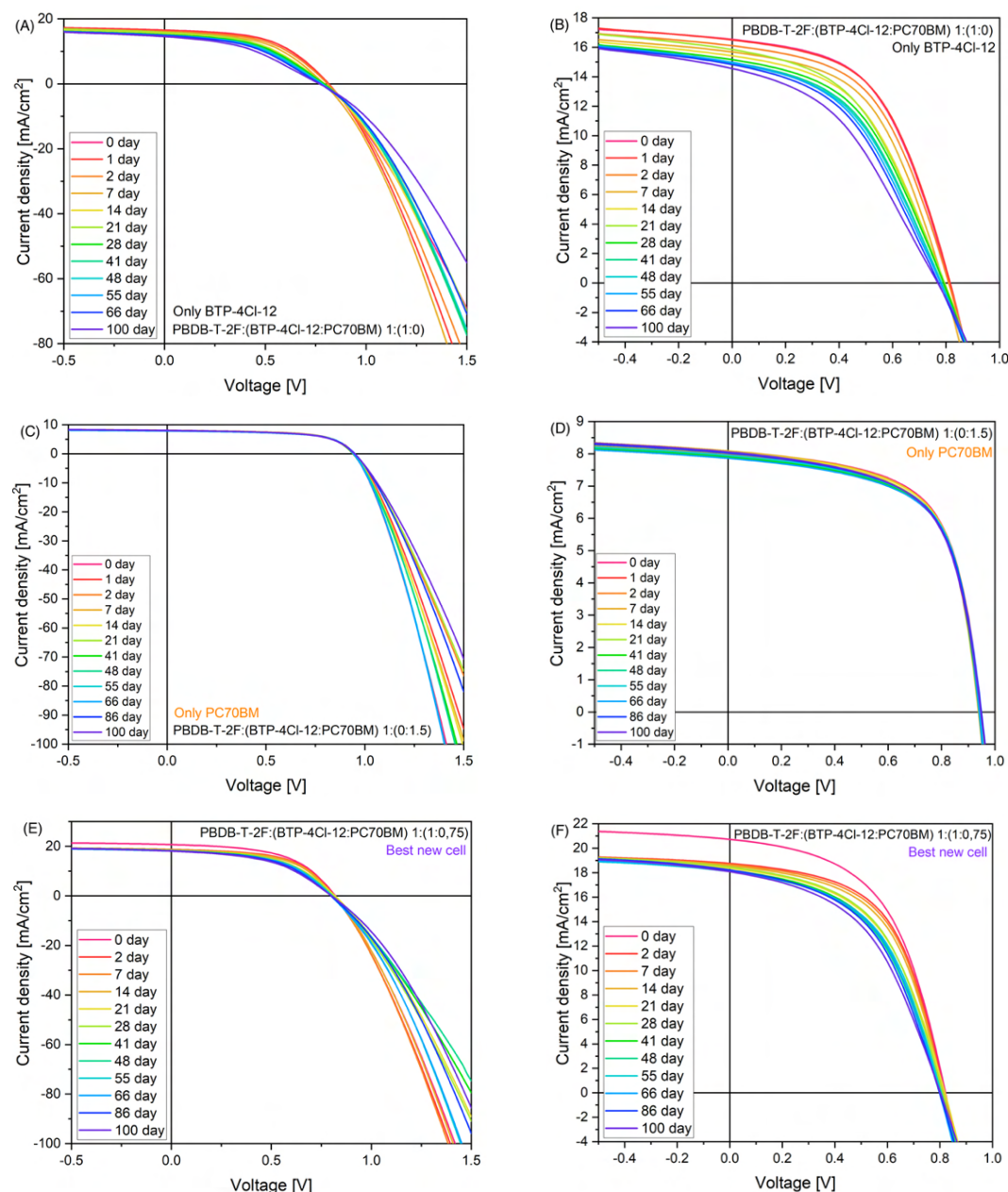
Rys. 4.3.9 Unormowane parametry elektryczne z 100, dnia starzenia ogniów PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych stosunków wagowych akceptora.

Aby uzyskać więcej informacji z pomiarów starzeniowych i zastanowić się nad mechanizmem degradacji organicznych ogniw fotowoltaicznych wykreślono zależności wszystkich unormowanych do 100, dnia parametrów elektrycznych, w tym wydajności PCE, w funkcji procentowej zawartości akceptora PC70BM (rys. 4.3.9). W przypadku tych wykresów również trzeba wspomnieć, że 2 punkty pomiarowe w PC70BM/mix 27,3% (1:1:(0,75) oraz 42,9% (1:1:1,5) pochodzą z serii badań dla dodatkowego dokładania PC₇₀BM do roztworu, miejscami nie pasują do trendów dla badań, gdzie trzymane było stałe stężenie roztworu. Punkt dla 42,9% (1:1:1,5) został usunięty, bo całkowicie nie pasował do zależności z racji podobnej zawartości obu akceptorów, a jednak bardzo silnej degradacji (wysoka całkowita zawartość BTP-4Cl-12).

Na wykresie zależności napięcia obwodu otwartego Voc widać wzrost wysycający się wraz ze zwiększaniem udziału PC₇₀BM w warstwie aktywnej. W przypadku Voc zmiany nie są duże, bo najsłabsza próbka po 100 dniach miała nadal 94% napięcia wejściowego. Dla próbek o wysokiej zawartości fullereny po 100 dniach napięcie było nawet nieznacznie wyższe, niż pierwszego dnia. Dla gęstości prądu zwarcia Jsc widoczny jest podobny wzrost z wysyceniem się w wysokich zawartościach PC₇₀BM, gdzie gęstość prądu zwarcia została dokładnie taka sama, jak dla świeżo wyprodukowanych ogniw. Punkt pomiarowy, odpowiadający zawartości fullereny 27,3% nie pasuje do trendu, ponieważ posiadał inny stosunek donora do mieszaniny akceptorów. Zarówno dla Voc jak i Jsc podczas degradacji obserwowano podobne zależności w funkcji zawartości akceptorów. Wydaje się, że dla ogniw z dużą zawartością akceptora BTP-4Cl-12 zachodzą niepożądane reakcje chemiczne, ale degradacja samego BTP-4Cl-12, albo dodatkowa reakcja z donorem, warstwą HTL lub elektrodą Al, czego nie obserwuje się dla ogniwa zawierającego wyłącznie PC₇₀BM. Spadek Voc ma związek ze zmianą położenia poziomów energetycznych HOMO/LUMO akceptora, najprawdopodobniej przez reakcje z tlenem pozostałym po kontakcie ogniw z powietrzem. Zmiana położenia poziomów energetycznych wpływa na pewno na rozdzielanie nośników, stąd zmniejszenie również gęstości prądu.

Analizując zależności oporów wewnętrznych ogniwa, można zauważyć, że dla oporu szeregowo R_s obserwujemy raczej przypadkowe wyniki, których nie da się powiązać z żadną zależnością od zawartości akceptora. Opór szeregowy jest sumą oporów wszystkich warstw składowych ogniwa i najczęściej podczas starzenia się, związany jest z degradacją warstw selektywnie przewodzących lub zewnętrznych elektrod. Wydaje się, że wzrost oporu szeregowego nie jest związany z zawartością któregoś z akceptorów. W przypadku oporów upływu R_{sh} można obserwować idealną zależność wzrostową w funkcji zawartości PC₇₀BM,

jednak widać, że dla wszystkich próbek opór w miarę starzenia zmalał, czyli się pogorszył. Dla najbardziej stabilnych próbek o wysokiej zawartości PC₇₀BM opór upływu zmalał tylko około 85% wartości wejściowej, natomiast dla najszybciej degradujących się ogniw z wysoką zawartością BTP-4Cl-12 zmniejszył się ponad 2-krotnie. Spadek oporu upływu powiązany jest z defektami warstwy aktywnej lub nieuporządkowaniem w separacji faz donor:akceptor. Potwierdza to teorię o reakcji warstwy aktywnej z tlenem dla ogniw zawierających akceptor BTP-4Cl-12.



Rys. 4.3.10 Charakterystyki J-V na przestrzeni 100 dni ogniw PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych stosunków wagowych: A), B) 1:(1:0) samo BTP-4Cl-12, C), D) 1:(0:1,5) samo PC₇₀BM, E), F) 1:(1:(0,75) najlepsza próbka.

W przypadku współczynnika wypełnienia FF i wydajności PCE obserwowano podobny trend podczas degradacji. Współczynnik wypełnienia powoli maleje przy wzroście zawartości PC₇₀BM od zera, aż do koncentracji około 20%, gdy zaczyna liniowo rosnąć, osiągając maksimum dla próbki wyłącznie z akceptorem fullerenowym. Jest to przewidywane zachowanie, ponieważ na współczynnik wypełnienia w dużej mierze składają się opory wewnętrzne. Ostatecznie dla unormowanej wydajności PCE, na którą składają się zmiany wszystkich parametrów elektrycznych (głównie FF i Jsc), widzimy liniowy wzrost wraz ze wzrostem udziału PC₇₀BM w warstwie aktywnej. Jest to dobitne potwierdzenie tezy, że tempo degradacji dla badanych ogniw trójskładnikowych zależy głównie od składu akceptorów. Zależność unormowanego PCE od zawartości PC₇₀BM jest linowa, co jest zgodne z intuicją.

Badania starzeniowe ogniw z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych proporcji akceptorów postanowiono podsumować surowymi danymi, czyli zmianami charakterystyk J-V na przestrzeni 100 dni (rys. 4.3.10). Wykreślono charakterystyki dla trzech najbardziej znaczących przypadków: ogniwa 1:(1:(0) wyłącznie z BTP-4Cl-12, ogniwa 1:(0:1,5) tylko z akceptorem PC₇₀BM oraz próbki pośredniej 1:(1:(0,75) o najwyższej wydajności początkowej. Przede wszystkim dla wszystkich próbek zauważyć można bardzo podobny wzrost oporu szeregowo, widoczny jako wypłaszczenie się charakterystyki J-V dla wysokich wartości gęstości prądu. Jest to wyznacznik, że wzrost oporu szeregowego spowodowany jest z degradacją niezwiązaną z rodzajem i koncentracją akceptorów.

Dla najszybciej degradującego się ogniwa wyłącznie z akceptorem BTP-4Cl-12 widać, że jednolity spadek gęstości prądu i współczynnika wypełnienia oraz również znaczące zmniejszenie napięcia obwodu otwartego. Widoczne jest też, jak nierozdzielnie związane jest zmniejszanie się współczynnika wypełnienia (wywłaszczania się charakterystyki w obszarze punktu mocy maksymalnej) ze spadkiem gęstości prądu zwarcia (zmniejszania się fotoprądu przy zerowym napięciu) oraz również ze spadkiem oporu upływu. Spadek napięcia obwodu otwartego jest natomiast związany ze przyrostem oporu szeregowego.

Najstabilniejsza próbka tylko z akceptorem PC₇₀BM charakteryzowała się praktycznie brakiem degradacji, poza wzrostem oporu szeregowego. Widoczne są minimalne spadki współczynnika wypełnienia oraz gęstości prądu zwarcia, które są ze sobą ściśle powiązane, natomiast napięcie obwodu otwartego pozostaje praktycznie stałe. Napięcia Voc nawet delikatnie rosło, co jest związane ze stabilnością akceptora PC₇₀BM i brak jego degradacji lub reakcji z tlenem, bądź resztkami rozpuszczalnika.

Ostatnią porównaną próbką było ogniwo 1:(1:0,75) o najwyższej sprawności i podobnej zawartości obu akceptorów. W tym wypadku widoczna jest najpierw duża degradacja pomiędzy dniem zerowym i dniem drugim, gdzie dla charakterystyki J-V silnie zmalała gęstość prądu zwarcia, ale zapewne też w pewnym stopniu współczynnik wypełnienia i opór upływu (nie jest to dobrze widoczne podczas tak dużego spadku J_{sc}). W następnych dniach, aż do setnego dnia, degradacja postępuje w analogiczny sposób do próbki z samym akceptorem BTP-4Cl-12. Widać stopniowy zanik współczynnika wypełnienia i gęstości prądu, jednak z zauważalnym niższym tempem. Gdyby nie degradacja w pierwsze dwa dni, próbka była by znacząco bardziej stabilna. Taką degradację w pierwszych dniach obserwowano dla próbek z niewygrzaną warstwą aktywną, gdzie resztki rozpuszczalników przyczyniały się do wcześniej degradacji. W tym przypadku warstwa aktywna była wygrzana, a drastyczna degradacja w pierwszych dniach najprawdopodobniej jest reakcją tlenu pozostałym w ognieniu po enkapsulacji i reagującym z BTP-4Cl-12. Po pewnym czasie ilość tlenu się zmniejsza podczas zachodzenia reakcji, a więc degradacja spowalnia. Nie tak silny efekt jest też widoczny dla próbki z samym akceptorem BTP-4Cl-12, jednak nie obserwowano go dla próbki wyłącznie z PC₇₀BM.

Podsumowując badania ogniw z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM), stwierdzamy, że zbadano zależności wydajności, parametrów elektrycznych ogniw i przebiegu degradacji ogniw oraz wpływ na widma absorpcji w funkcji zawartości obu akceptorów. Dla widm absorpcji obserwowano najszersze i najbardziej korzystne zakresy absorpcji dla próbek o wysokiej zawartości BTP-4Cl-12 i nieco mniejszej koncentracji PC₇₀BM. Dla pomiarów elektrycznych w funkcji zawartości PC₇₀BM zanotowano wzrost napięcia obwodu otwartego z racji większej różnicy energii poziomów HOMO donora PBDB-T-2F i LUMO akceptora oraz spadek gęstości prądu zwarcia przez mniejszą absorpcję promieniowania słonecznego. Najwyższą maksymalną wydajność 9,2%, jak i średnią wydajność $9.0 \pm 0,1\%$, osiągnięto dla próbki PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) 1:(1:0,75), gdzie akceptor fullerenowy dodany był dodatkowo do znanej warstwy dwuskładnikowej PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12. W pomiarach zewnętrznej wydajności kwantowej zauważono, że dodatek drugiego akceptora PC₇₀BM nie tylko zwiększa zakres absorpcji w wysokich energiach, ale również poprawia odprowadzanie nośników z donora PBDB-T-2F i pierwszego akceptora BTP-4Cl-12 (wzrost wydajności kwantowej w odpowiadających energiach). Z powyższych względów, właśnie ogniwo o stosunku 1:(1:0,75) wybrano jako najbardziej optymalne pod względem generowanego fotoprądu i użyto go do badań wpływu dodatku do rozpuszczalnika w kolejnym rozdziale 4.3. Podczas badań starzeniowych zauważono silną zależność między zawartością akceptora BTP-4Cl-12, a przyspieszoną degradacją ogniw.

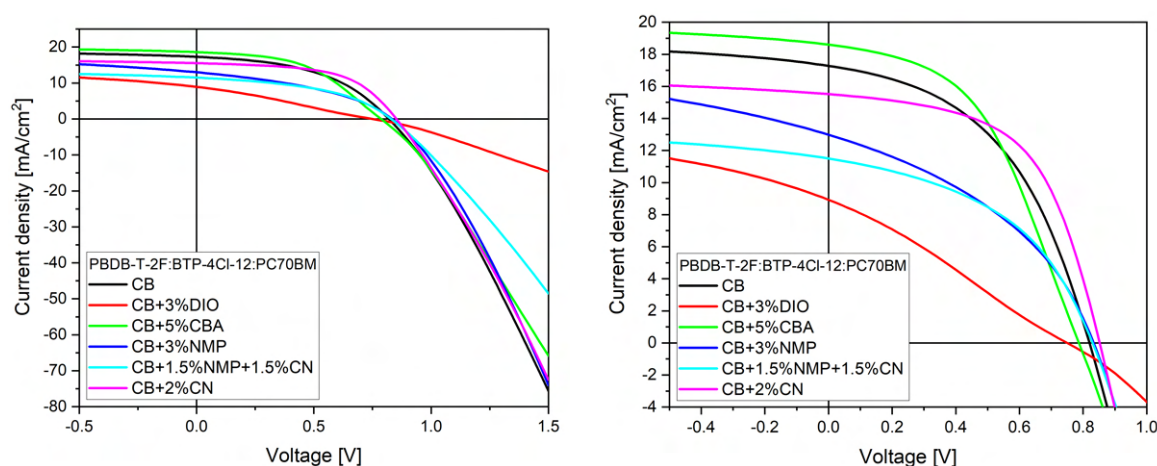
Dodatek PC₇₀BM dla najbardziej optymalnego stosunku 1:(1:0,75) mniej więcej dwukrotnie poprawił czasy degradacji, podobnie jak było to odnotowane w pracy [119].

4.4 Wpływ dodatków do rozpuszczalnika na separację faz donor-akceptor

W poniższym rozdziale przedstawiono wyniki badań nad wpływem dodatków do rozpuszczalnika na separację faz donor-akceptor. Dodatki stanowią mały procent rozpuszczalnika warstwy aktywnej (chlorobenzenu, CB). Badany był zarówno wpływ na działanie ogniw słonecznych i ich tempo degradacji, jak na właściwości samych warstw aktywnych: optyczne (widma absorpcji) oraz analizowano separacji faz (mikroskopia optyczna i TEM oraz pomiary XPS).

Wpływ dodatków do rozpuszczalnika na separację faz jest znaczący i temat został dokładnie opisany w rozdziale teoretycznym (2.9). Badania dodatków do rozpuszczalnika wykonano w oparciu o trójskładnikową warstwę aktywną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) o stosunku wagowym 1:(1:0,75), który wyznaczano w badaniach optymalizujących w rozdziale 4.4. W ramach dodatkowych usprawnień postanowiono, że zastosowany zostanie podobny stosunek 1:(0,8:1), zachowując literaturowy stosunek dla ogniw dwuskładnikowych PBDB-T-2F-BTP-4Cl-12 1:0,8 oraz nieznacznie zwiększona zostanie zawartość akceptora PC₇₀BM. Wartość stosunku wagowego PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) 1:(0,8:1) odpowiadała stosunkowi molowemu 1:(0,6:1,2) [procentowo 36:(22:42)]. W badaniach z rozdziału 4.4 podczas optymalizacji stosunku akceptor1:akceptor2 używano 2% chloronaftalenu (CB+2%CN) jako dodatku do rozpuszczalnika we wszystkich próbkach. Chloronaftalen jest jednym z najpopularniejszych dodatków do ogniw z niefullerenowymi akceptorami. Dla przeciwieństwa 1,8-diiodooktanu (DIO), którego używa się głównie w przypadku ogniw akceptorami fullerenowymi (wysoka rozpuszczalność fullerenów przez DIO i wyciąganie fullerenów do górnej powierzchni warstwy aktywnej). Z racji, że badana była trójskładnikowa warstwa aktywna, zawierająca zarówno akceptory fullerenowe, jak i nieakceptorowe i to w porównywalnych ilościach postanowiono sprawdzić wpływ różnych dodatków do rozpuszczalnika. Przebadano 4 różne pojedyncze dodatki (3% DIO, 5% CBA, 3% NMP, 2% CN), jedną mieszaninę (1,5% NMP + 1,5% CN) oraz próbkę referencyjną bez dodatków do rozpuszczalnika (CB). Stężenia dodatków do rozpuszczalnika nie były optymalizowane i zaczerpnięte zostały z literatury (rozdział 2.9).

Badania nad dodatkami do rozpuszczalników wykonane zostały częściowo podczas stażu w laboratorium Conn Center for Renewable Energy Research na University of Louisville w Kentucky w USA w okresie lipiec-sierpień 2023 roku (pomiary XPS i TEM).



Rys. 4.4.1 Charakterystyki J-V ogniw w konfiguracji prostej z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych dodatków do rozpuszczalnika

Tabela 4.4.1 Parametry elektryczne ogniw w konfiguracji prostej z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych dodatków do rozpuszczalnika

Próbka	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	R _s [Ω*cm ²]	R _{sh} [Ω*cm ²]	PCE [%]	3 cells Av. PCE [%]	8 cells Av. PCE [%]
CB	0,820	17,3	46,6	7,55	331	6,601	6,474 ±0,090	5,998 ±0,661
CB+3%DIO	0,750	8,93	27,5	45,3	125	1,841	1,750 ±0,089	1,560 ±0,165
CB+5%CBA	0,787	18,6	47,0	9,49	374	6,877	6,736 ±0,130	5,924 ±0,761
CB+3%NMP	0,833	13,0	39,5	7,16	163	4,273	4,047 ±0,252	3,520 ±0,523
CB+1,5%NMP+1,5%CN	0,830	11,5	45,4	12,4	304	4,330	4,028 ±0,237	3,741 ±0,304
CB+2%CN	0,852	15,5	55,9	7,85	607	7,384	6,573 ±0,506	7,074 ±0,287

Najbardziej istotnymi badaniami dodatków do rozpuszczalników były pomiary prądowo-napięciowe ogniw słonecznych z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM). Charakterystyki J-V badanych próbek przedstawiano na rys. 4.4.1, a parametry elektryczne w tabeli 4.4.1. Pierwsze co warto zaznaczyć to fakt, że żadne z ogniw nie zbliżyło się wydajnością z identyczną rekordową próbką z badań optymalizacji stosunku akceptor1:akceptor2, które charakteryzowało się maksymalną sprawnością 9,2% i średnią 8,6% (była to próbka 1:(0,75:1) na bazie rozpuszczalnika CB+2%CN). Niepewność wydajność pomiędzy seriami jest duża i wynika z na nowo przygotowanego roztworu warstwy aktywnej,

kolejnego niepowtarzalnego procesu napyłanie elektrody oraz innych czynników, których nie da się lub ciężko kontrolować jak np. wilgotność zewnętrzna, a więc i po części w laboratorium. Z tego powodu porównywać ze sobą można wyłącznie próbki przygotowane podczas jednego procesu.

Wyniki zaznaczone na czarno dla referencyjnej próbki bez dodatków do rozpuszczalnika były zaskakująco wysokie. Mimo braku dodatków próbka charakteryzowała się maksymalną wydajnością 6,6% i średnią 6,0%. Charakterystyka J-V wykazywała prawie najwyższy prąd zwarcia 17,3 mA/cm² oraz jak najbardziej poprawne napięcie Voc 0,82 V. Współczynnik wypełnienia 46,6% wskazywał na akceptowalną separację faz donor:aceptor, a zaniżał go wyłącznie opór równoległy tylko 331 Ωcm², najczęściej wiązany z nanostrukturą warstwy aktywnej.

Bardzo podobny wynik uzyskano dla próbki z dodatkiem 5% CBA, oznaczonej na zielono, z nieznacznie wyższą wydajnością maksymalną 6,9%, ale dokładnie takiej samej średniej sprawności 6,0%. Próbka miała również praktycznie ten sam fill factor co próbka referencyjna, więc wydaje się można założyć, że wpływ na separację faz był niewielki. CBA używane było do ogniów z fullerenowymi akceptorami, jednak charakteryzowało się znacznie niższą temperaturą wrzenia w stosunku do najczęściej stosowanego DIO. CBA jest rozpuszczalnikiem aromatycznym i sprawdzało się najbardziej w przypadku produkcji ogniów roll-to-roll, dawało wyższe sprawności przez lepszą separację faz donor:fulleren, co również poprawiało ruchliwość nośników. W przypadku warstwy trójskładnikowej, CBA może korzystnie wpływać na rozłożenie pochodnej fullerenowej, jednak może nie mieć wpływu na akceptor niefullerenowy BTP-4Cl-12. Niestety brak danych literaturowych na działania CBA na ogniwa z akceptorami niefullerenowymi, tym bardziej dla trójskładnikowych ogniów. Ogniwo z CBA w porównaniu do próbki referencyjnej miało wyższą gęstość prądu zwarcia przy jednocześnie wyższym oporze szeregowym, co sugerowałoby wyższą absorpcję lub wyższą sprawność kwantową EQE w zakresie spektralnym, któregoś ze składników. Sugerowałoby to niewielką poprawę separacji faz po zastosowaniu CBA. Próbka z CBA natomiast charakteryzowała się niższym napięciem obwodu otwartego, co mogło być związane z większą ilością międzywarstw PBDB-T-2F:PC₇₀BM, niż PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 co jest możliwe, wiedząc że CBA używana była z akceptorami fullerenowymi i prawdopodobnie faworyzuje taką strukturę wewnętrzną warstwy aktywnej (patrz wpływ akceptorów na napięcie Voc – rozdział 2.6 i 2.8).

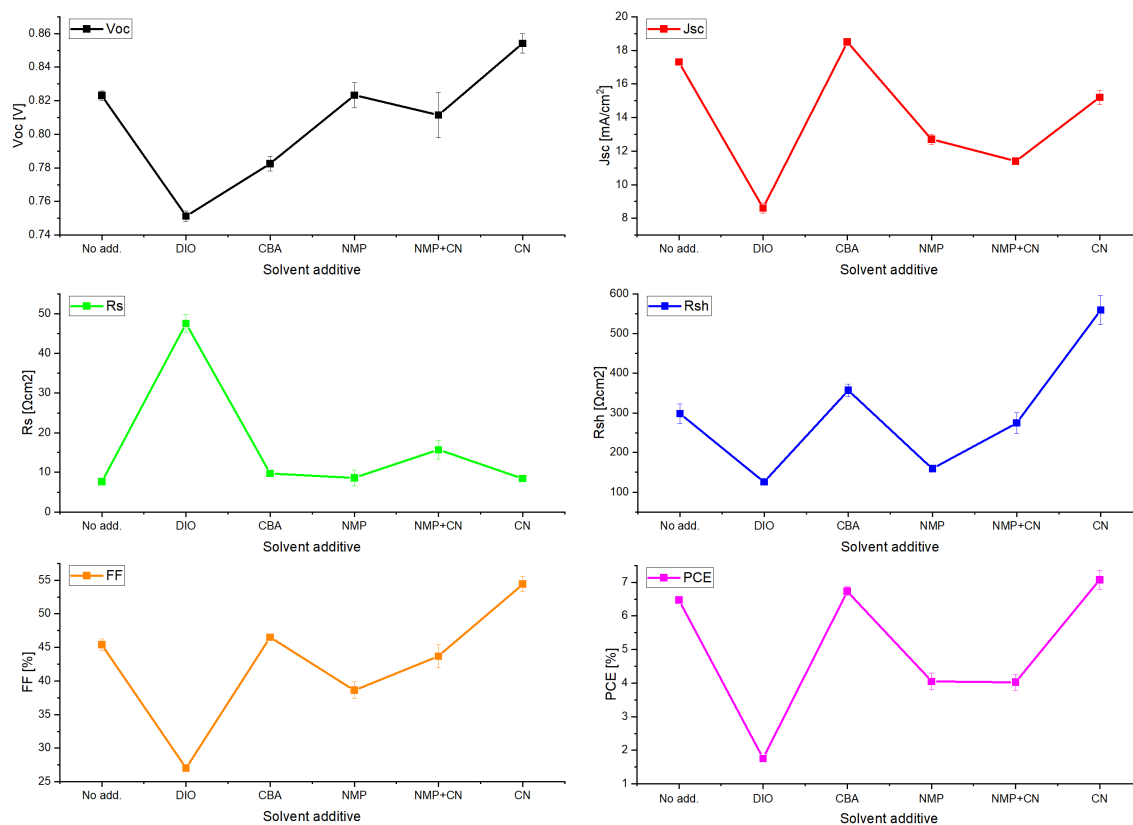
Z badanych próbek najwyższe parametry elektryczne posiadało ogniwo z dodatkiem aromatycznego rozpuszczalnika 2% CN (fioletowa krzywa), charakteryzujące się maksymalnej wydajności 7,4% i średniej wydajności 7,1%. Na charakterystyk J-V łatwo zauważyć, że ogniów

z CN miało niższy prąd zwarcia J_{sc} od próbki referencyjnej, co spowodowane nie było wyższym oporem szeregowym próbki, lecz bardziej korzystnym i wyższym oporem upływu, który wypłaszcza charakterystykę w niskich dodatnich oraz ujemnych napięciach. Zmniejsza to maksymalny teoretyczny prąd J_{sc} , jednak znacząco zwiększa współczynnik wypełnienia, czyli punkt mocy maksymalnej, tym samym gęstość prądu punktu maksymalnego. Chloronaftalen (CN) jest typowo stosowany w ogniwach z niefullerenowy akceptorem, choć daje też korzyści w przypadku akceptorów fullerenowych. Również w podobnych ogniwach z trójskładnikową warstwą aktywną notowane był wzrost wydajności przez generowanie większego prądu po dodatku akceptora PC₇₀BM. Chloronaftalen dobrze rozpuszcza wszystkie składniki trójskładnikowej warstwy aktywnej i wpływa przede wszystkim na zmianę rozmiaru domen polimer:akceptor. Potwierdzają to przeprowadzone badania osiągając najwyższą wartością współczynnika wypełnienia 55,9% po zastosowaniu dodatku CN, głównie przez poprawę oporu upływu, związanego z optymalizacją rozmiaru domen polimer:akceptor. Ogniwo uzyskało również najwyższe napięcie $V_{oc} = 0,852 \text{ V}$ co może być związane z większą ilością międzywarstw PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12, niż PBDB-T-2F:PC₇₀BM (przeciwny efekt do dodatku CBA). W stosunku do analogicznego ogniwa z rozdziału 4.4 (próbka 1:(0,75:1)), ogniwa miało znacząco niższą gęstość prądu zwarcia ($15,5 \text{ mA/cm}^2$ w stosunku do $20,2 \text{ mA/cm}^2$) co mogło wynikać z grubszej warstwy aktywnej i wyższego oporu szeregowego co potwierdzają poniższy rys. 4.4.3 widm absorpcji (absorbancja $\sim 0,5$ a.u. w maksimum PBDB-T-2F dla próbki z rozdziału 4.4 i $\sim 0,65$ a.u. dla omawianego ogniwa 1:(0,8:1)).

Znacząco niższe wyniki oraz bardzo podobne wydajności zostały zanotowane dla ogniw z dodatkiem samego rozpuszczalnika NMP oraz mieszaniny NMP+CN (kolor niebieski i cyjan na wykresie). W obu przypadkach maksymalna wydajność wyniosła 4,3%, natomiast średnia sprawność to odpowiednio 3,5% i 3,7%. Również w obu przypadkach napięcie obwodu otwartego, $0,83 \text{ V}$, było wyższe, niż w próbce referencyjnej. Dla obu próbek na obniżenie wydajności wpływały jednak różne parametry elektryczne. Dla próbki z dodatkiem wyłącznie NMP główny spadek widoczny jest we współczynniku wypełnienia tylko 39,5%, na którego wpływ miał przede wszystkim niski opór upływu, co sugerowałoby nieoptymalną wielkość domen polimer:akceptor. W przypadku mieszaniny NMP+CN próbka miała niską gęstość prądu $11,5 \text{ mA/cm}^2$ do której przyczynił się głównie wysoki opór szeregowy $12,4 \Omega \text{ cm}^2$ (prawie dwa razy wyższy, niż dla próbki referencyjnej). To wskazuje na prawdopodobny niekorzystny gradient rozłożenia składników podczas separacji faz donor:akceptory w warstwie aktywnej. Wydaje się, że samo NMP pogorszyło separację faz w warstwie aktywnej, za to mieszanina NMP+CN trochę poprawiła przez dodatek CN, jednak wpływ negatywny wpływ NMP był dominujący. Rozpuszczalnik NMP miał stanowić ekologiczną alternatywę dla

chlorowych lub jodowych rozpuszczalników (DIO, CBA, CN) i jest stosowany głównie w przypadku akceptorów fullerenowych i akceptorów niefullerenowy typu ITIC. Brak jednak literaturowych badań dla niefullerenowy akceptorów typu BTP-4Cl-12. NMP miało pracować identycznie jak DIO, posiadać wysoką rozpuszczalność pochodnych fullerenowych i niską rozpuszczalność polimeru, poprawiając zarówno rozmiar domen, jak i tworząc podczas spincoatingu obszar bogaty w akceptor fullerenowy w okolicy górnej powierzchni (gradient rozłożenia materiałów). W przypadku mieszaniny dwóch dodatków do rozpuszczalnika zainspirowano się między innymi pracą [317], gdzie po zastosowaniu mieszany dodatków NMP i DIO w ogniwie z akceptorem PC70BM uzyskano wzrost wydajności. W moich badaniach warstw trójskładnikowych postanowiłem w takich samych proporcjach zastosować mieszaninę 1,5%NMP+1,5%CN.

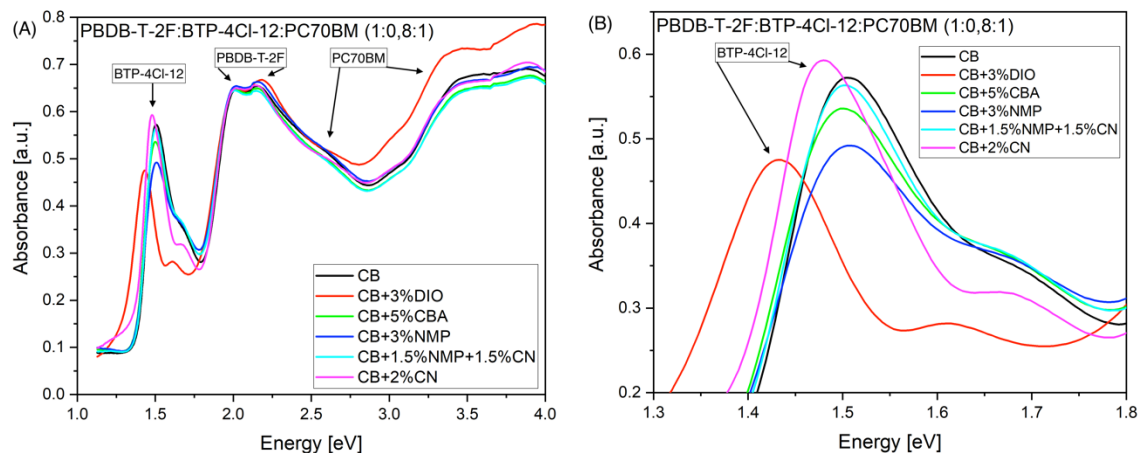
Najniższe wyniki uzyskano dla próbki z jedynym niearomatycznym dodatkiem do rozpuszczalnikiem DIO. Ogniwo charakteryzowało się maksymalną wydajnością tylko 1,8% i średnią sprawnością 1,6%. Rozpuszczalnik DIO zaprojektowany był pod ogniwa z akceptorem fullerenowym, rozpuszczając go dobrze, a nie rozpuszczając polimeru, przez co tworzył się gradient rozłożenia materiałów warstwie aktywnej (bogate w PC₇₀BM obszary przy katodzie) oraz wpływał też korzystnie na rozmiary domen polimer:fulleren. Największą wadą DIO jest opisana wcześniej wysoka temperatura wrzenia, przez co jego resztki pozostają w warstwie aktywnej przyczyniając się do przyspieszonej degradacji ogniwa. Na charakterystykach J-V widać prawie liniową zależność dla próbki z DIO, co potwierdza też bardzo niski współczynnik wypełnienia 27,5%. Tak niski FF miał największy wpływ na obniżenie wydajność. Ogniwo miało najniższy opór upływu 125 Ωcm^2 , co sugerowałoby najmniej korzystne rozmiary domen polimer:akceptor. Dodatkowo zanotowano bardzo wysoki opór szeregowy 45 Ωcm^2 (6 razy wyższy niż dla próbki referencyjnej), co prawie dwukrotnie obniżyło gęstość prądu do okolicy 9 mA/cm². W tym przypadku widać, że zapewne również gradient rozłożenia składników jest nieoptymalny. DIO wyciąga PC₇₀BM w stronę górnej elektrody aluminiowej, natomiast PC₇₀BM ma niższą energię poziomu LUMO, niż BTP-4Cl-12, przez co elektrony z BTP-4Cl-12 nie mogły dotrzeć do katody. Prawdopodobnie PC₇₀BM tworzyło dla elektronów barierę, tak że przechodzić mogły wyłącznie elektrony pochodzące z samego PC₇₀BM, lub rozdzielone z polimeru na międzywarstwie PBDB-T-2F:PC₇₀BM. Najniższe napięcie Voc = 0,750 V po części wynika z niskiej wydajności i wysokiego oporu szeregowo, ale może wskazywać też na faworyzowanie przez DIO tworzenia więcej międzywarstw PBDB-T-2F:PC₇₀BM z racji, że rozpuszcza dobrze głównie pochodne fullerenowe.



Rys. 4.4.2 Parametry elektryczne ogniw z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych dodatków do rozpuszczalnika (średnie z trzech najlepszych pikseli + odchylenie standardowe)

W celu dokładniejszego zobrazowania zależności pomiędzy parametrami elektrycznymi, a wydajnością ogniw przygotowano wykres parametrów elektrycznych w funkcji użytych dodatków do rozpuszczalnika (rys. 4.4.2). Pomiar dla próbki bez dodatków (CB) można traktować jako wartość referencyjną i sprawdzać który z dodatków poprawił odpowiednie parametry elektryczne. Większość zależności opisanych zostały podczas analizy charakterystyk J-V. Warto jednak zwrócić uwagę na zależności dla oporu szeregowego R_s , gdzie dla większości próbek (CB, CBA, NMP i CN) opór ten był dość niski mieszczący się w optymalnym przedziale, natomiast dla najmniej wydajnej próbki z DIO był 6 krotnie wyższy oraz 2 krotnie wyższy dla dość mało efektywnego ogniwa na bazie mieszanin CN+NMP. Dla parametrów elektrycznych J_{sc} , R_{sh} i FF przebiegi w funkcji dodatków do rozpuszczalnika były bardzo podobne i to one odzwierciedlały się w ostatecznym wykresie wydajności ogniw PCE (fioletowa krzywa). Wykres ten będzie podstawą późniejszej analizy separacji faz donor:akceptor zmierzonej metodą XPS. Na wykresy wydajności widać, że próbki bez dodatku, CBA oraz CN miały bardzo podobną najwyższą wydajność około 6,5%, NMP i NMP+CN znacznie niższą około 3,5%, a najsłabsza próbka z DIO tylko 1,5%. Zależność dla napięcia obwodu otwartego V_{oc} różni się od reszty zależności i osiąga wysokie wyniki dla ogniwa z

NMP, które resztę parametrów miało stosunkowo niskie. W powyższym akapicie tłumaczono to dominacją międzywarstw PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 nad PBDB-T-2F:PC₇₀BM.



Rys. 4.4.3 Widma warstw aktywnych PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych dodatków do rozpuszczalnika: A). pełne widmo B) powiększenie w obszarze pików akceptora BTP-4Cl-12

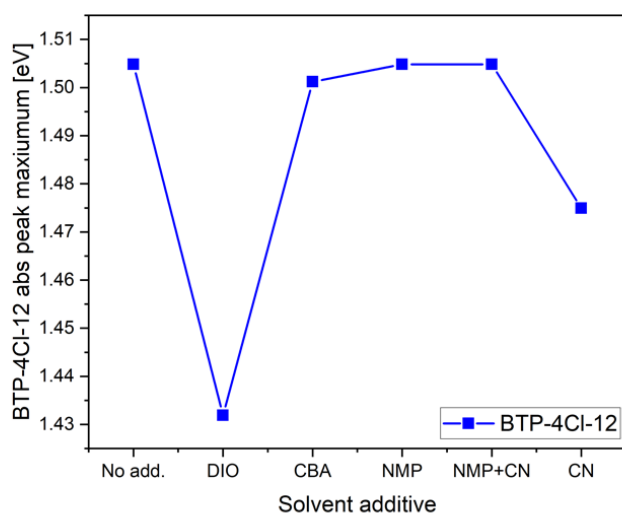
Widma absorpcji warstw aktywnych dla różnych dodatków do rozpuszczalnika (rys. 4.4.3) wykonane zostały, aby sprawdzić powtarzalność grubości warstw dla wszystkich próbek oraz zweryfikować czy dodatki do rozpuszczalnika mają wpływ na właściwości absorpcyjne warstw. W teorii dodatki do rozpuszczalnika mogłyby wpływać na grubość warstw (różna absorbancja całej warstwy), jednak nie powinny wpływać na intensywność pojedynczych pików. Dodatki do rozpuszczalnika oddziałujące na rozłożenie się składników wewnątrz warstwy aktywnej (separacja faz donor:akceptor), ale nie powinny wpływać na całkowitą zawartość składników warstwie, a więc na intensywności w widmach absorpcji. Intensywność widm absorpcji w danym zakresie spektralnym zależą głównie od ilości absorbujących molekuł. W małym stopniu na intensywność pików wpływa też struktura krystaliczna materiałów [394], [403], [M2], w przypadku półprzewodnikowych związków organicznych: semi-krystaliczna (na poprawę struktury krystalicznej często wpływają dodatki do rozpuszczalnika). Dodatki do rozpuszczalnika dodawana są w bardzo małych ilościach i nie powinny mieć wpływu na stężenie roztworu, a więc i na grubości warstw.

Na widmach absorpcji w szerokich zakresach spektralnych (rys. 4.4.3a) widać, że piki absorpcyjne pochodzący od donora, polimeru PBDB-T-2F przy około 2,0 eV, mają tę samą absorbancję, a więc warstwy są identycznej grubości (na grubość warstw wpływa przede wszystkim zawartość polimeru). Widma absorpcji z badań dodatków do rozpuszczalnika miały niższą absorbancję (~0,65 a.u. w maksimum PBDB-T-2F) w porównaniu do analogicznej próbki o stosunku 1:(0,75:1) z rozdziału 4.4 (~0,5 a.u.), co oznacza, że uzyskano około 30% grubsze próbki (~155 nm w stosunku do 120 nm). Wpłynęło to na wzrost oporu szeregowego

ogniów i tym samym na obniżenie gęstość prądu zwarcia (zwiększenie oporu dominowało nad absorpcją większej liczby fotonów).

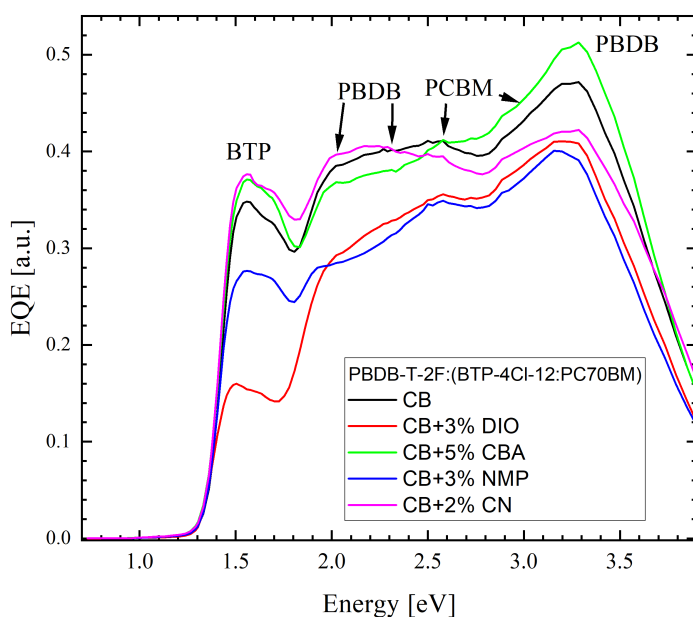
Największe różnice w widmach występują w zakresie absorpcyjnym akceptora niefullerenowego BTP-4Cl-12, dlatego przedstawiono tą część widma na powiększonym wykresie 4.4.3B. W stosunku do próbki referencyjnej bez dodatku widać zmiany zawartości BTP-4Cl-12 dla reszty próbek. Małe obniżenie zawartości BTP-4Cl-12 obserwowano dla dodatku CBA (około 15%) oraz wysokie obniżenie dla DIO i NMP (około 21%). Minimalne obniżenie zawartości około 2% widoczne jest też dla mieszaniny NMP+CN. Natomiast dla próbki o najwyższej wydajności ogniwa z dodatkiem CN obserwowano niewielki wzrost zawartości BTP-4Cl-12 (około 5%). Można zauważyć, że spadek zawartości niefullerenowego akceptora BTP-4Cl-12 wykazują dodatki DIO, NMP i CBA, używane w przypadku akceptorów fullerenowych, natomiast wzrost zawartości wykazuje CN, stosowane w przypadku akceptorów niefullerenowych. Potwierdzeniem tej tezy może być próbka z dodatkiem mieszaniny NMP+CN, gdzie NMP silnie obniżało zawartość, a CN niewiele zwiększało, a więc dla mieszaniny wynikiem było minimalne obniżenie zawartości. Prawdopodobnie dodatki do rozpuszczalnika rozpuszczają lepiej konkretne składniki i one osadzają się w większym stopniu podczas spincoatingu, choć tylko dla DIO widoczne jest zastępowanie zawartości BTP-4Cl-12 przez PC₇₀BM.

Oprócz zmiany amplitudy absorpcji, dla próbek z dodatkiem rozpuszczalnika DIO i CN widoczne jest przesunięcie maksimum absorpcji pików pochodzącego od niefullerenowego akceptora BTP-4Cl-12. Dla próbki z DIO przesunięcie jest większe, natomiast dla CN mniejsze. W literaturze brak przykładów takiego zachowania po dodatku rozpuszczalnika. Jednakże znany jest fakt przesuwania się pików absorpcyjnych pomiędzy widmem w ciele stałym, a widmem tej substancji rozpuszczonej w roztworze [394], [404] – [412]. W widmach w ciele stałym przesunięcie następuje w stronę niższej energii (red shift), ponieważ molekuly są bliżej siebie i wzrastają oddziaływania między nimi, co powoduje obniżenie energii zarówno absorpcji jak i emisji. W porównaniu do widm substancji w roztworze, gdzie molekuly oddalone są od siebie będąc otoczone molekulami rozpuszczalnika. Przesunięciu absorpcji ulegają wszystkie materiały warstwy aktywnej: polimery (donory), akceptory fullerenowe i nie fullerenowe. W przypadku badań warstw aktywnych obserwowano przesunięcie pików BTP-4Cl-12 dla DIO i CN w stronę niższych energii co pozwala przewidzieć, że prawdopodobnie w tych próbkach BTP-4Cl-12 tworzy większe agregaty (domeny podczas separacji faz donor akceptor).



Rys. 4.4.4 Zależność maksimum pików absorpcyjnych akceptora BTP-4Cl-12 odczytana z widm mieszaniny PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) w funkcji użytego dodatku do rozpuszczalnika

W celu dokładniejszego opisu przesunięcia maksimum absorpcji BTP-4Cl-12 przygotowano wykres energii maksimum absorpcji BTP-4Cl-12 w funkcji użytego dodatku do rozpuszczalnika (rys. 4.4.4). Widać, że energie maksimum dla referencyjnej próbki bez dodatku oraz dla próbek NMP i NMP+CN były praktycznie identyczne (na granicy ustawionej rozdzielczości spektralnej spektroskopu). Dla próbki z DIO przesunięcie było największe i wyniosło 75 meV. Dla próbki z dodatkiem CN przesunięcie wyniosło 30 meV. Dla próbki z CBA przesunięcie było minimalne (około 5 meV).



Rys. 4.4.5 Zewnętrzna wydajność kwantowa z trójskładnikową warstwą aktywną PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych dodatków do rozpuszczalnika

Aby przebadac dokładnie wpływ dodatków do rozpuszczalnika na dzialanie ogniw, w szczegolnosci na odpowiedz spektralna wszystkich z trzech skladnikow warstwy aktywnej, wykonano pomiary zewnetrznej wydajnosci kwantowej (rys. 4.4.5) ogniw omawianych podczas analizy charakterystyk J-V. Na wstepie trzeba zaznaczyc, ze podczas pomiaru popelniono blad i przez przypadek pominieto pomiar dla probki z dodatkiem NMP+CN. Probka NMP+CN nie byla wyjatkowo sprawnym ogniwem oraz jej wlasciwosci zblizane byly do probki NMP, wiec nie powinno to wplynac na ogolna analize. Probki nie mozna zmierzyc bylo pozniej, poniewaz ogniwa sie degraduja i pomiar nie bylby porownywalny z reszta danych. Z tego samego powodu widma EQE mierzone sa w niedalekim czasie po wykonaniu probek (najczesciej nastepnego dnia).

Na widmach EQE widac te same przebiegi co dla pomiarow z rozdzialu 4.4 podczas optymalizacji skladu trojskladnikowej warstwy aktywnej dla probki 1:(1:0,75). Widma te tez sa po czesci komplementarne z omawianymi powyzszej widmami absorpcji. W zakresie 1,3 - 1,7 eV obserwujemy pik do akceptora BTP-4Cl-12 z jednym maksimum w 1,5 eV, w zakresie 1,8 - 2,3 eV pik od donora PBDB-T-2F, gdzie dwa maksima sa slabo widoczne (dodatkowo rowniez drugi pik EQE w wysokiej energii 3,3 eV) oraz w zakresie 2,3 - 3,2 eV od akceptora PC₇₀BM posiadajacego dwa maksima w 2,6 eV i 3,0 eV.

W porownaniu do referencyjnej probki bez dodatkow, w probkach z dodatkami obserwowano roznice w widmie w zaleznosci od uzytego dodatku. Dla najmniej wydajnej probki z DIO widac zarowno spadek wydajnosci kwantowej w calym zakresie spektralnym (spadek o okolo 25%) wynikajacy z wyzszej oporu szeregowego oraz nizszej gescosci pradu J_{sc}, ale rowniez wysoki spadek intensywnosci piku pochodzacego od akceptora niefullerenowego BTP-4Cl-12 (spadek o okolo 50%). Wskazuje to na zmniejszenie odbierania wygenerowanych elektronow z BTP-4Cl-12 przez katode Al, co moze byc spowodowane istnieniem pewnej bariery dla elektronow pochodzacych z BTP-4Cl-12. Moze to byc takze niekorzystny rozmiar domen polimer:akceptory. Na przyklad, za duze domeny BTP-4Cl-12 powoduja, ze elektrony majac zbyt mala droge swobodna nie moga dotrzec do katody lub domeny BTP-4Cl-12 otoczone sa przez obszary PC₇₀BM, gdzie elektrony maja barierę energetyczna. W tym przypadku wskazaniem moze byc niski opor uplywu ogniwa powiazany z rozmiarem domen w warstwie aktywnej. Druga mozliwoscia jest nieoptymalny gradient materialow wzdluz warstwy aktywnej np. gromadzenie sie akceptora PC₇₀BM na gornej powierzchni przy katodzie, co rowniez mogloby blokowac elektrony wygenerowane w BTP-4Cl-12. Tutaj potwierdzeniem jest bardzo wysoki opor szeregowy ogniw. Warto przypomniec,

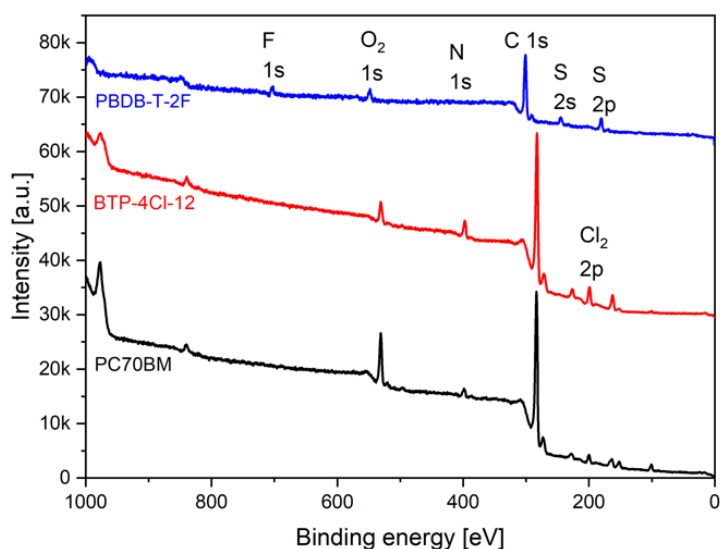
że próbka z DIO wykazywał niższą absorpcją w zakresie spektralnym BTP-4Cl-12, czyli też mniejszą zawartość tego materiału o mniej więcej o 20%, a spadek sygnału EQE wyniósł aż 50%. Potwierdza to teorie o istnieniu blokady dla wygenerowanych elektronów w BTP-4Cl-12 dla ogniów z dodatkiem do rozpuszczalnika DIO. Niższe widmo EQE w całym zakresie wynika też z przyspieszonej degradacji próbki z DIO w porównaniu do reszty próbek, szczególnie w pierwszych dniach, kiedy wykonano pomiary EQE. Mimo niższej rozdzielczości spektralnej EQE (~ 35 meV) w stosunku do pomiarów absorpcji (~ 7 meV) również na widmach EQE obserwowano spektralne przesunięcie maksimum piku BTP-4Cl-12 w stronę niższej energii o ~ 70 meV w stosunku do próbki referencyjnej. Dla próbki z DIO nie obserwowano wzrostu sygnału od PC₇₀BM mimo wyższej zawartości akceptora fullerenowego odczytanego z widm absorpcji.

Obniżenie zewnętrznej wydajności kwantowej względem próbki referencyjnej obserwowano również dla próbki na bazie NMP, o dość niskiej wydajności ogniwa mierzonej podczas pomiarów J-V. Widać całkowite obniżenie EQE w całym zakresie spektralnym (około 25%) bardzo podobne do próbki z DIO, jednak nie obserwowano dodatkowego zmniejszenia intensywności piku od akceptora BTP-4Cl-12 (mimo znacznie niższego sygnału od BTP-4Cl-12 w pomiarach absorpcyjnych). Potwierdza to, że główne obniżenie wydajności ogniwa z DIO spowodowane byłym zmniejszeniem transportu elektronów z BTP-4Cl-12. Dla próbki z NMP gęstość prądu zwarcia była też około 25% mniejsza niż dla próbki referencyjnej, co idealnie pokrywa się z pomiarem EQE (podczas pomiarów EQE mierzony jest prąd zwarcia I_{sc}). Podczas pomiarów J-V znacznie niższy opór upływu wskazuje na mniej korzystne rozmiary domen polimer:akceptory.

Dla próbki z dodatkiem CBA o bardzo podobnej wydajności do próbki referencyjnej widzimy jednoczesne obniżenie sygnału EQE pochodzącego od polimeru PBDB-T-2F oraz zwiększenie sygnału od akceptora BTP-4Cl-12, natomiast sygnał od akceptora PC₇₀BM pozostał mniej więcej na podobnym poziomie. Wyniki ponownie wskazują na duży wpływ efektywnego odprowadzania elektronów z BTP-4Cl-12, ponieważ próbka z CBA miała wyższy generowany prąd I_{sc} od próbki referencyjnej i większy sygnał EQE do BTP-4Cl-12, mimo niewielkiego obniżenia sygnału od materiału donorowego. Na wyższą gęstość prądu zwarcia I_{sc} wpływał też zwiększony sygnał drugiego piku EQE od donora PBDB-T-2F z maksimum w 3,3 eV. Zmiany w EQE były wyłącznie spowodowane odprowadzaniem ładunków z konkretnych materiałów warstwy aktywnej, ponieważ jak wcześniej pokazano widma absorpcji próbki referencyjnej i z CBA były prawie identyczne (niewielki spadek absorpcji, czyli i zawartość CBA). Pokazuje to, że sygnał EQE zależy nie tylko od zawartości danego materiału w warstwie, ale też od efektywnego odprowadzania ładunków z niego. Różnice w próbce na

bazie CBA względem próbki referencyjnej wynikają prawdopodobnie z bardziej optymalnej separacji faz w stosunku do BTP-4Cl-12 i nieco niższej w stosunku do donora PBDB-T-2F.

Najbardziej wydajne ogniwo z dodatkiem rozpuszczalnika CN w widmach EQE charakteryzowało się zwiększeniem sygnału od akceptora BTP-4Cl-12 (o ~9%) oraz donora PBDB-T-2F (o ~5%), ale również zauważalnym spadkiem sygnału od akceptora PC70BM (o ~6%) w stosunku do próbki referencyjnej. Ogniwo z CN posiadało niższy prąd J_{sc} w stosunku do próbki referencyjnej (wzrost wydajności dzięki wyższemu współczynnikowi wypełnienia). Ten spadek najprawdopodobniej pochodzi od dużego spadku sygnału EQE od drugiego pików donora PBDB-T-2F w wysokich energiach (maksimum w 3.4eV na które po części nakłada się też sygnał od PC₇₀BM). Zmiany w widmie EQE potwierdzają, że rozpuszczalnik CN poprawia separację faz dla donora i akceptora niefullerenowego, do czego najczęściej jest stosowany, natomiast obniża jakość rozłożenia pochodnej fullerenowej PC₇₀BM w warstwie aktywnej. Na wzrost sygnału EQE od BTP-4Cl-12 składa się częściowo większa zawartość tego materiału w warstwie aktywnej odczytany z widma absorpcji (wzrost o 5%). Ogniwo z dodatkiem CN charakteryzowało się przede wszystkim wyższym oporem upływu, co sugeruje że rozpuszczalnik CN poprawia głównie wielkość domen polimer:akceptor. Dla próbki z CN w widmach EQE nie jest widoczne przesunięcie pików od BTP-4Cl-12, które w widmach absorpcji wynosiło 35 meV, ponieważ jest to wartość na granicy rozdzielczości spektralnej pomiarów widm wydajności kwantowej (~30 meV).



Rys. 4.4.6 Widma XPS czystych organicznych materiałów półprzewodnikowych (każde widmo podniesione zostało dla lepszej przejrzystości wyników).

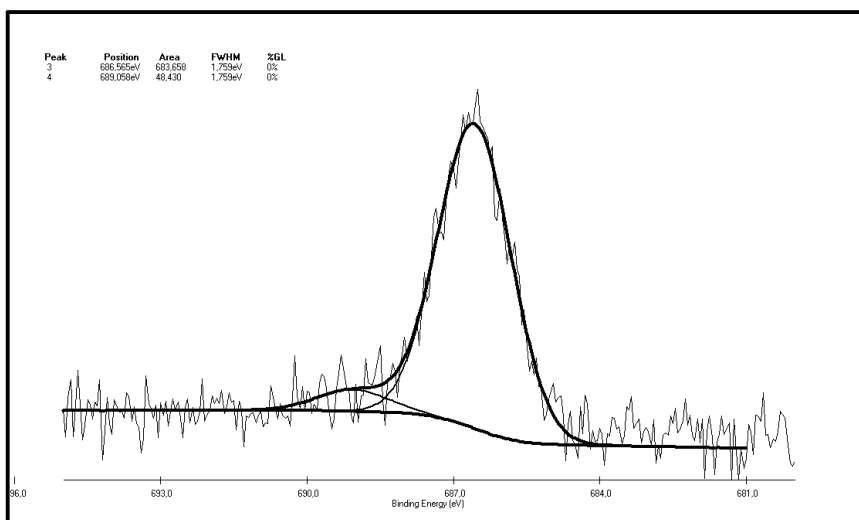
Dokładną analizę separacji faz donor:akceptor w trójskładnikowej warstwie aktywnej PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) wykonano metodą rentgenowskiej spektroskopii

fotoelektronów (XPS). Na wstępie warto zaznaczyć, że techniką XPS badana była zawartość materiałów donorowych po obu stronach warstwy aktywnej, czyli gradient rozłożenia materiałów wzdłuż przekroju warstwy aktywnej. Niemożliwe jest techniką XPS analiza rozmiaru domen polimer:akceptory, tym bardziej że wiązka rentgenowska miała średnicę 2mm i pomiar uśredniał rozłożenie materiałów na powierzchni (rozmiary domen polimer:akceptory mają rozmiary od kilku do kilkunastu nanometrów).

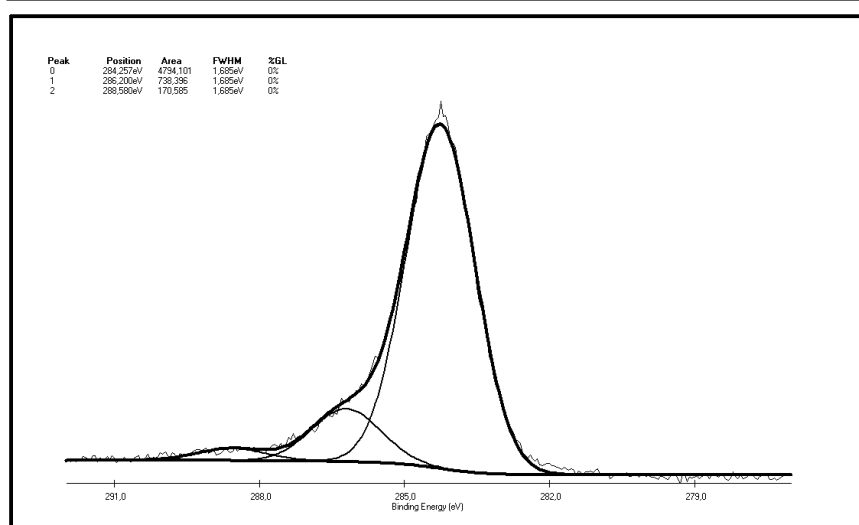
Na wykresie 4.4.6 przedstawiono widma XPS czystych składników warstwy aktywnej: donora PBDB-T-2F, akceptora niefullerenowego BTP-4Cl-12 i akceptora fullerenowego PC₇₀BM mierzonych na górnej powierzchni warstwy aktywnej (w ogniwie mającej kontakt z katodą Al). Na widmach zaznaczono również najważniejsze piki XPS pochodzące od elektronach z konkretnych orbitali oraz z konkretnych atomów. Zawartość materiałów na powierzchniach warstwy aktywnej wyznaczana była z sygnału od charakterystycznych pierwiastków każdego ze składników. W przypadku polimeru PBDB-2F-T wybrany został sygnał od fluoru 1s. W przypadku akceptora BTP-4Cl-12 wybór padł na sygnał od chloru 2p, choć BTP-4Cl-12 zawiera również charakterystyczny pierwiastek azot, jednak azot stanowi większość powietrza i mógł wnikać do próbki. Widać to w przypadku widma akceptora PC₇₀BM, na którym obserwowano mały sygnał pochodzący od azotu, mimo braku tego pierwiastka w molekuale pochodnej fullerenowej. Sygnał od chloru mógł dla BTP-4Cl-12 mógł być sztucznie podnoszony przez resztki dodatków do rozpuszczalnika zawierających chlor (CBA i CN) oraz w mniejszym stopniu przez resztki głównego rozpuszczalnika chlorobenzenu, które w większości zostały usnięte podczas wygrzewania warstwy aktywnej (niższa temperatura wrzenia chlorobenzenu, niż dodatków do rozpuszczalnika). Dla dodatków do rozpuszczalnika problem dotyczy się tylko pomiarów mieszanin warstw aktywnych, ponieważ próbki czystych związków przygotowane zostały z roztworów wyłącznie na bazie chlorobenzenu. Akceptor PC₇₀BM nie posiadał charakterystycznych pierwiastków i wyznaczanie jego zawartości opierało się na znajomości zawartości reszty składników warstwy aktywnej (rozdział 3.8). Pomiar dla czystych substancji stanowił odniesienie, do którego liczono stosunek sygnału od charakterystycznych pierwiastków w mieszaninach warstw aktywnych. Z racji różnic pomiaru XPS pomiędzy próbkami omówionych w rozdziale 3.8 jako odniesienia używaliśmy sygnału węgla 1s występującego we wszystkich badanych próbkach.

Poza wymienionymi pierwiastkami można zauważyć, że zarówno PBDB-T-2F, jak i BTP-4Cl-12, posiadało w swoich molekułach siarkę i sygnał od siarki 2s i 2p widoczny jest na obu widmach, przez co siarki nie mogła stanowić pierwiastka charakterystycznego. Dla wszystkich próbek obserwowano sygnał od tlenu 1s, ponieważ wszystkie materiały zawierały atom tlenu w swoich molekułach oraz tlen z powietrza mógł przenikać do próbek.

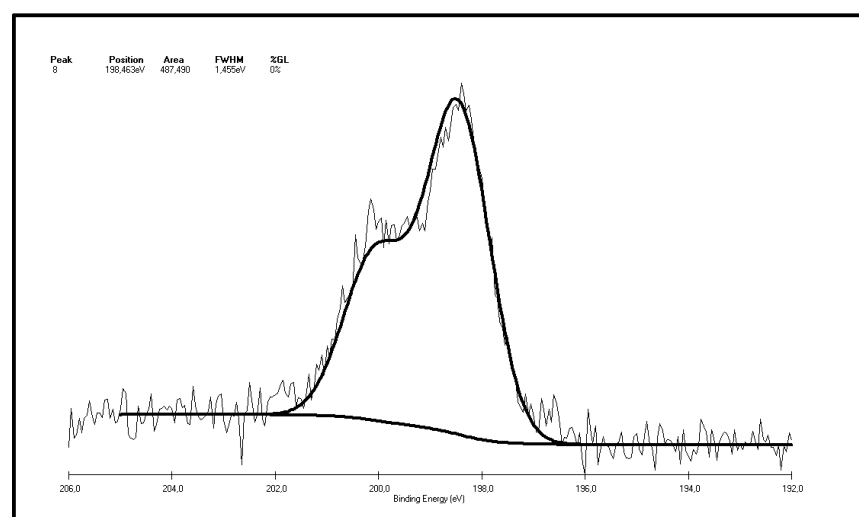
A)



B)



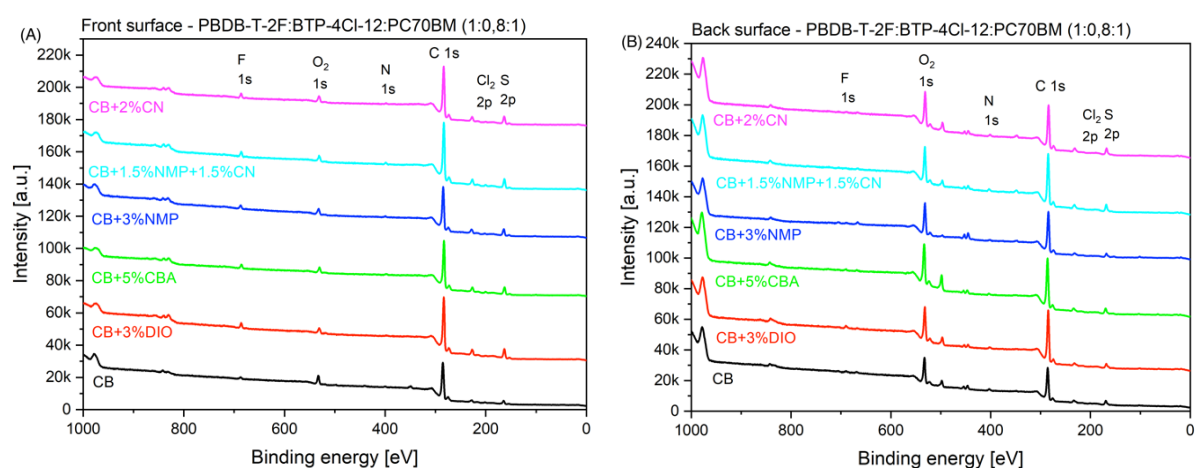
C)



Rys. 4.4.7 Przykładowe dopasowania krzywych Lorentza do pików XPS: A) sygnał fluoru PBDB-T-2F, B) sygnał węgla PBDB-T-2F, C) sygnał chloru BTP-4Cl-12.

Aby zamienić widma XPS w pełnym zakresie spektralnym na obliczoną zawartość materiałów, piki atomowe mierzono w węższym zakresie spektralnym i dopasowano krzywe Lorentza. Pikami to pochodziły od pierwiastków charakterystycznych dla danych materiałów

oraz pik od węgla jako odniesienie dla wszystkich związków. Rys. 4.4.7 pokazuje przykładowe dopasowania dla fluoru (1s – maksimum w 686 eV), węgla (1s – maksimum w 284 eV) i chloru (2p – maksimum w 196 eV). Jak widać kształt pików zależał od dopasowania do odpowiednich orbitali elektronowych. W przypadku fluoru i węgla były to orbitale s, a więc pojedyncze piki, natomiast dla chloru mierzony był sygnał z orbitalu p, gdzie pik jest podwójny przez rozszczepienie spin-orbita. Na wykresie 4.4.7 widać, że w wielu przypadkach, aby dobrze opisać zmierzone piki należało dopasować więcej niż jedną składową Lorentza. Dodatkowe składowe wynikają z elektronów pochodzących z atomów tego samego pierwiastka, jednak w innej konfiguracji (znajdujących się w innych wiązaniach atomowych, innych otoczeniach atomowych lub innych stanach ładunkowych). Najwięcej składowych posiadał sygnał od węgla, ponieważ w tak skomplikowanych molekułach organicznych istnieje dużo kombinacji atomów węgla w różnych wiązaniach i otoczeniu innych pierwiastków, jednak część z nich ma zbliżone maksimum energii do siebie. Dla PBDB-T-2F obserwowano dodatkową składową sygnału fluoru 1s, mimo że polimer ten zawiera tylko dwa atomy fluoru w identycznym położeniu. Sygnał zapewne pochodził od zanieczyszczeń materiału. Dla akceptora BTP-4Cl-12 obserwowano tylko jedną składową sygnału chloru 2p zgodnie z przewidywaniami, ponieważ BTP-4Cl-12 zawiera w swojej molekułe cztery atomy chloru, każdy w identycznym położeniu. Z dopasowanych krzywych Lorentza otrzymywano sumaryczną dla wszystkich składowych powierzchnie pod pikiem używaną w późniejszych obliczeniach procentowej zawartości materiałów.



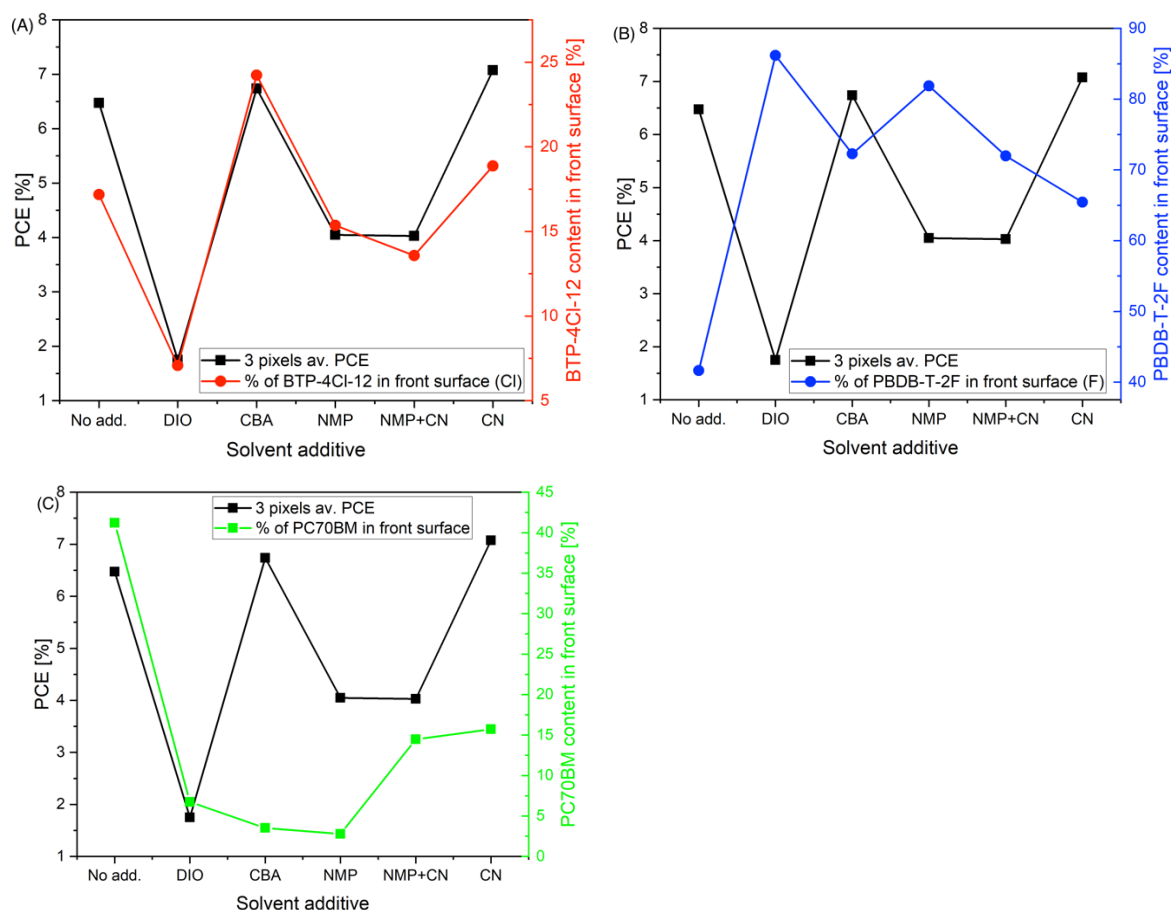
Rys. 4.4.8 Widma XPS trójskładnikowych warstw aktywnych PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych dodatków do rozpuszczalnika (każde następne widmo podniesione zostało dla lepszej przejrzystości wyników): A) górna powierzchnia, B) dolna powierzchnia

Na rys. 4.4.8 przedstawiono widma XPS trójskładnikowych warstw aktywnych PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) zarówno od górnej powierzchni mającej kontakt w ogniwie z

katodą Al (rys. 4.4.8A), jak i od dolnej powierzchni mającej kontakt anodą ITO poprzez warstwę blokującą elektrony PEDOT:PSS (Rys. 4.4.8B). W tym miejscu warto przypomnieć, że stosunku wagowy PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) wynosił 1:(0,8:1) i odpowiadała stosunkowi molowemu 1:(0,6:1.2) [procentowo 36:22:42]. Wyniki XPS zawartości materiałów na obu powierzchniach przedstawiają właśnie procentowe, molowe zawartości materiałów. Dla przypomnienia warto również zaznaczyć, że wiązka rentgenowska w pomiarach XPS penetruje próbkę tylko na głębokość max 5nm (efektywnie 2 – 3 nm), więc przy warstwie o grubości 120 - 150 nm faktycznie mierzymy tylko jej ścisłą powierzchnię.

Na widmach XPS w szerokim zakresie nie widać zdecydowanych różnic między próbkami. Tak samo jak w przypadku mierzonych czystych materiałów dopasowywano krzywe Lorentza do pików od charakterystycznych pierwiastków oraz węgla jako referencji i odczytywaną sumaryczną dla wszystkich składowych powierzchnię pod pikiem. Powierzchnie dla mieszanin i czystych składników podstawiano następnie pod wzory 3.8.4 i 3.8.5 (rozdział 3.8), obliczając procentowe zawartości odpowiednio donora PBDB-T-2F i akceptora BTP-4Cl-12 po obu stronach warstwy aktywnej. Zawartość akceptora PC₇₀BM obliczana była ze wzoru 3.8.6, ze znajomości zawartości PBDB-T-2F i BTP-4Cl-12. Wyniki obliczeń zawartości materiałów na powierzchni warstw aktywnych przedstawiono na rys. 4.4.9 (powierzchnia górna) i rys. 4.4.10 (powierzchnia dolna).

Analizując widma XPS warstw aktywnych w szerokim zakresie spektralnym, można dopatrzyć się dwóch zależności (nie uwzględniając normalizacji do sygnału od węgla). Po pierwsze widoczne jest, że sygnał od tlenu 1s jest zdecydowanie wyższy dla pomiarów dolnej powierzchni. Wynika to najprawdopodobniej z faktu, że aby odsłonić dolną powierzchnię warstwy aktywnej odwracano próbkę techniką lift-off zanurzając próbkę w wodzie destylowanej, by rozpuścić PEDOT:PSS. Pomimo, że suszono próbkę na powietrzu (bez grzania) oraz przebywała w próżni komory załadowniczej XPS przez 2h przed pomiarem, resztki wody mogły pozostać w próbce, co wpłynęło na rejestrowanie wyższego sygnału od tlenu. Druga zależność to niższy sygnał od fluoru 1s dla pomiarów dolnej powierzchni warstwy aktywnej. Jako że fluor jest charakterystycznym pierwiastkiem donora PBDB-T-2F, wskazuje to na niższą zawartość PBDB-T-2F przy dolnej powierzchni w porównaniu do górnej. Jest to efekt przeciwny do zakładanego, ponieważ dodatki do rozpuszczalnika powinny wyciągać akceptory ku górnej powierzchni, a pozostawiać przy dole powierzchni obszar bogatszy w materiał donorowy, co jest korzystne z punktu widzenia separacji faz (gradient materiałów) oraz wydajności ogniw.



Rys. 4.4.9 Procentowa zawartość A) akceptora BTP-4Cl-12, B) donora PBDB-T-2F oraz C) akceptora PC₇₀BM na górnej powierzchni warstwy aktywnej PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) wyznaczona z widm XPS (prawa oś) porównana ze średnią wydajnością ogniów (lewa oś). [górna powierzchnia oznacza powierzchnię od strony katody Al]

Zawartości materiału donorowego PBDB-T-2F oraz materiałów akceptorowych BTP-4Cl-12 i PC₇₀BM na górnej powierzchni warstwy aktywnej zmierzone techniką XPS przedstawione zostały na rys. 4.4.9. Zawartości materiałów na wykresach dla różnych dodatków do rozpuszczalnika porównane zostały z wydajnościami ogniów, aby zbadać korelacje między separacją faz (gradientem materiałów), a sprawnościami urządzeń fotowoltaicznych.

Na wykresie zawartości akceptora niefullerenowego BTP-4Cl-12 (rys. 4.4.9A) widać, że zawartości na górnej powierzchni oscylują w zakresie 6 - 25%, gdzie zawartość całkowita BTP-4Cl-12 w warstwie aktywnej wynosiła 22%. Wskazuje to, że żaden z dodatków do rozpuszczalnika nie wyciąga akceptora BTP-4Cl-12 ku górnej powierzchni w sposób znaczący (wyższym niż średnia zawartość w warstwie). Analizując przebieg zawartości BTP-4Cl-12 w funkcji użytych dodatków widać praktycznie idealną korelację z wydajnością ogniów. Dla dodatków do rozpuszczalnika, dla których wydajność rośnie, rośnie również zawartość BTP-4Cl-12 na górnej powierzchni. Jest to zgodne z teorią, gdzie optymalna separacja faz (gradient materiałów) to wysoka zawartość akceptorów na górnej powierzchni. Duża ilość akceptora na

górnej powierzchni tworzy sama w sobie warstwę blokującą dziury, zabezpieczającą katodę przez rekombinacją elektronów z dziurami (oddziela katodę od kontaktu z donorem PBDB-T-2F, częściowo lub całkowicie). Większa powierzchnia styku katody z akceptorem ułatwia przepływ wygenerowanych elektronów. Dla próbki referencyjnej o dość wysokiej wydajności widać pośrednią zawartość BTP-4Cl-12. Na wydajność oczywiście wpływ ma wiele czynników, w tym zawartości innych materiałów oraz czynniki niezwiązane z gradientem zawartości materiałów na powierzchniach warstwy aktywnej. W stosunku do próbki referencyjnej bez dodatków dla najmniej wydajnego ogniwa z DIO obserwowano ogromny spadek zawartości BTP-4Cl-12 do zaledwie 6%. DIO używane było do ogniw z akceptorami fullerenowymi i widać, że przynosi przeciwny skutek w przypadku akceptora niefullerenowego. Następnie dla próbek CBA i NMP widzimy idealną korelację między sprawnością ogniw, a zawartością BTP-4Cl-12 na górnej powierzchni. Ponadto CBA znakomicie wyciąga akceptor BTP-4Cl-12 ku górnej powierzchni, natomiast NMP praktycznie wcale (podobna zawartość akceptora co w próbce referencyjnej). Dla mieszaniny NMP+CN widzimy delikatne odstępstwo od trendu, ponieważ wpływ na wydajność próbki NMP+CN miała zapewne zawartość PC₇₀BM na górnej powierzchni, co omówione zostanie później. Dla próbki z dodatkiem CN o najwyższej wydajności widzimy ponownie wzrost zawartości BTP-4Cl-12 na górnej powierzchni, jednak sama zawartość była nieco wyższa niż dla próbki referencyjnej i znacznie niższa niż dla próbki CBA. Wskazuje to, że CN wyciąga BTP-4Cl-12 ku górnej powierzchni w niewielkim stopniu, choć przyczynia się znacząco do wysokiej wydajności ogniw, po części przez zawartości innych materiałów na powierzchni, a po części przez wpływanie na rozmiary domen polimer:akceptory, które nie były wprost badane.

Przebiegi zawartości donora PBDB-T-2F na górnej powierzchni przedstawiono na rys. 4.4.9B. W przypadku donora obserwujemy zawartości w zakresie 42 - 88%, gdzie zawartość PBDB-T-2F w całej warwie aktywnej wynosił 36%. W każdym przypadku jest to zawartość większa niż średnia w całej warstwie co jest efektem niekorzystnym (duża zawartość donora jest pożądana tylko na dolnej powierzchni). Duża obecność donora na górnej powierzchni sprawia, że do katody docierają wygenerować dziury, które rekombinują z elektrolitami, znacząco zmniejsza generowany fotoprąd. Potwierdza to maksymalny generowany fotoprąd ogniw PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) na poziomie 16 - 19 mA/cm², gdzie literaturowe wartości dla ogniw dwuskładnikowych PBDB-T-2F-BTP-4Cl-12 to około 25 - 29 mA/cm² [237], [413], [414]. Duża ilość donora na powierzchni oznacza mniejszą zawartość akceptorów, co również obniża wydajność przez zmniejszenie współczynnika wypełnienia. Uzyskane współczynniki wypełnienia to maksymalnie 56%, natomiast w przypadku literaturowych danych są to wartości powyżej 70 - 75% [237], [413], [414]. Mimo to na wykresie zawartości

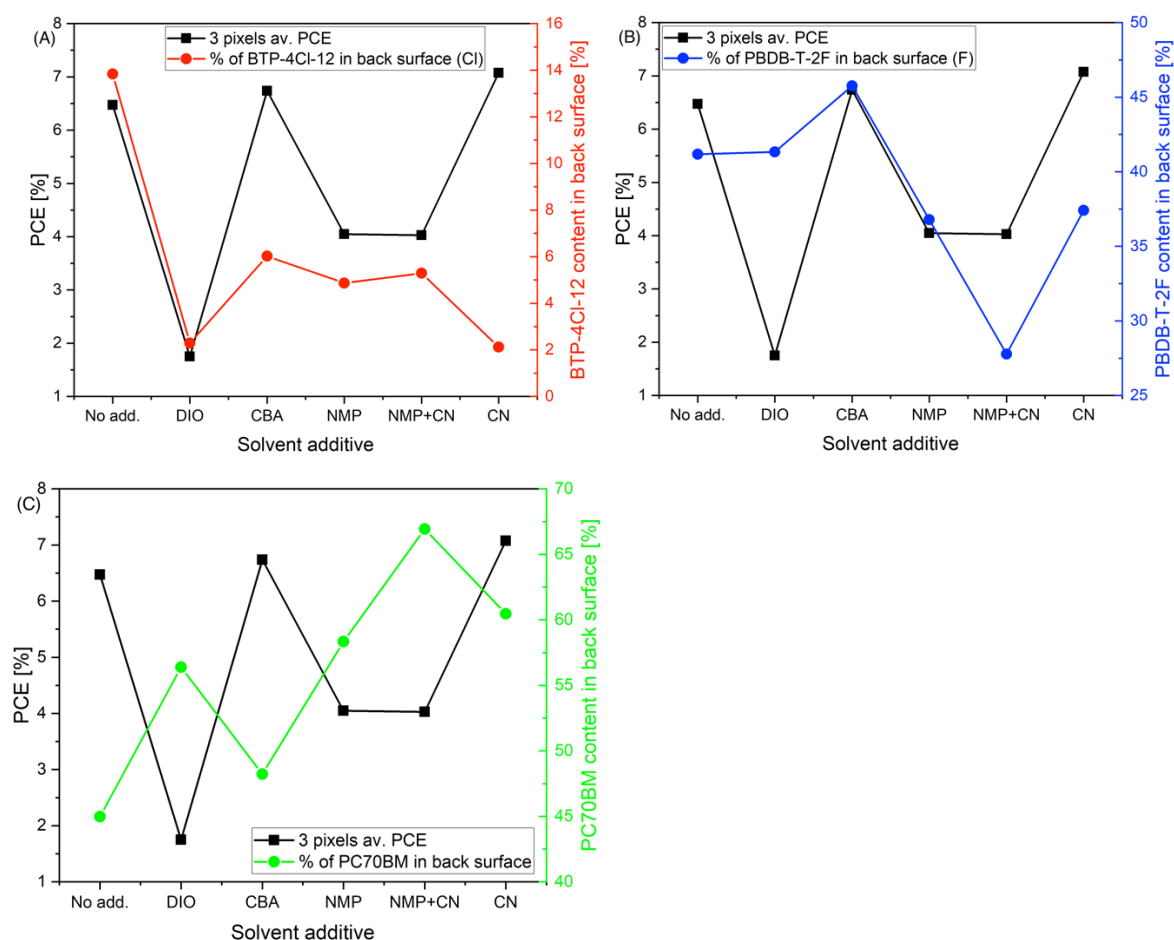
PBDB-T-2F na górnej powierzchni widoczna jest silna antykorelacja z wydajnością ogniów (im większa zawartość donora tym niższa wydajność). Jest to efekt przewidywany z racji, że więcej akceptorów na górnej powierzchni wiązane jest z wydajniejszymi ogniwami. Najniższa zawartość PBDB-T-2F obserwowana była dla próbki referencyjnej bez dodatków (~42%), a więc niewiele większa, niż średnia zawartość w całej warstwie 36%. Ogniwo bez dodatku miało dość wysoką sprawność co pokazuje, że w przypadku zawartości PBDB-T-2F na górnej powierzchni czysty rozpuszczalnik warstwy aktywnej chlorobenzen pracuje najlepiej, natomiast dodatki do rozpuszczalnika tylko zwiększają niepożądaną zawartość donora w bliskiej okolicy górnej powierzchni warstwy. Dla próbki z DIO o najniższej sprawności obserwujemy największą zawartość PBDB-T-2F na górnej powierzchni (aż 88%). Oznacza to, że praktycznie cała górna powierzchnia próbki DIO pokryta jest donorem, a tylko 12% procent to akceptory. Tworzy to blokadę dla elektronów płynących do katody, co znacząco obniża wydajność przez niski prąd zwarcia i współczynnik wypełnienia. Ten efekt blokady był już zauważalny podczas pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych oraz widm EQE. Sposób rozłożenia materiału na powierzchni po dodatku DIO byłby wyjątkowo korzystny w przypadku ogniów odwróconych, gdzie w górnej części ogniwa znajduje się metaliczna anoda, natomiast ITO stanowi katodę. Dla najlepszej próbki z dodatkiem CN obserwowano spadek zawartości PBDB-T-2F, jednak tylko do nadal wysokiej wartości 65%. Dla ogniwa o wysokiej sprawności z dodatkiem CBA uzyskano taką samą zawartość donora, co dla dużo mniej wydajnej próbki z NMP+CN. Natomiast próbka z dodatkiem samego NMP, o podobnej wydajności co CN+NMP, miała wysoką zawartość donora na górnej powierzchni, niewiele niższą niż najsłabsza próbka z DIO. Zapewne dodatek CN w mieszaninę NMP+CN obniżył zawartość donora, natomiast sam dodatek NMP działa niekorzystnie, wyciągając materiał donorowy ku górnej powierzchni tak jak dodatek DIO.

Zawartość drugiego akceptora PC₇₀BM na górnej powierzchni warstwy aktywnej (4.4.9C) obliczone zostały z wyznaczonych zawartości PBDB-T-2F i BTP-4Cl-12, przez co wyniki obarczone są większym błędem. Mimo to wyniki wskazują brak przypadkowości i niosą dodatkowe informacje na temat separacji faz (gradient materiałów) w warstwie aktywnej. Zawartości PC₇₀BM na górnej powierzchni mieściły się w zakresie 2% - 42%, natomiast średnia zawartość PC₇₀BM w całej warwie wynosiła 42%. Wykazuje to, że akceptora fullerenowego na górnej powierzchni w zależności od próbki było dokładnie tyle samo lub mniej niż średnio w całej warwie. Najwyższą zawartość PC₇₀BM 42% wykazywała próbka bez dodatków do rozpuszczalnika o dość wysokiej wydajności ogniów, natomiast dla próbek z dodatkami do rozpuszczalnika obserwowano zdecydowanie niższe zawartości. Wskazuje to, że czysty rozpuszczalnik warstwy aktywnej chlorobenzen najskuteczniej wyciąga akceptor PC₇₀BM ku

górnej powierzchni (podobnie jak chlorobenzen najmniej wyciągał materiał donorowy). Natomiast wszystkie dodatki do rozpuszczalnika w przypadku zawartości PC₇₀BM na górnej powierzchni działały w sposób nieporządkowy (zmniejszały zawartość PC₇₀BM). Dla próbek z dodatkiem DIO, CBA i NMP, czyli dodatków stworzonych głównie z myślą o ogniwach z akceptorami fullerenowymi, zanotowano najniższe zawartości PC₇₀BM na górnej powierzchni (kilka procent). Jest to zaskakujące szczególnie w przypadku DIO, dla którego notowano bardzo skuteczne wyciąganie PC₇₀BM na powierzchnię, jak i dla CBA które charakteryzowało się wysoką sprawnością ogniw, jednak w tym przypadku odpowiadało za to wysoka zawartość akceptora BTP-4Cl-12. Najniższą zawartość PC₇₀BM 2% zanotowano dla próbki z NMP o średniej wydajności. Dla próbek z dodatkiem CN i mieszaniną NMP+CN zmierzono zawartość około 15%, czyli nadal mniej niż dla próbki referencyjnej, jednak kilka razy więcej niż dla próbek DIO, CBA i NMP. Widoczne jest, że w przypadku mieszaniny NMP+CN to dodatek CN zwiększył zawartość PC₇₀BM na górnej powierzchni, porównując dane z próbką z dodatkiem czystego NMP. Dla próbki z dodatkiem czystego CN zawartość PC₇₀BM jest nadal niższa, niż dla próbki bez dodatku co potwierdza, że ten dodatek do rozpuszczalnika poprawia głównie separację faz dla akceptorów niefullerenowych. Dla zależności PC₇₀BM nie jest widoczna oczywista korelacja, która w teorii dla akceptora powinna być dodatnia (im więcej akceptora na górnej powierzchni tym większa wydajność). Dobra korelacja widoczna jest dla próbki referencyjnej oraz DIO i NMP oraz w mniejszym stopniu dla dodatku CN (rośnie zawartość), natomiast próbki CBA i NMP+CN nie podążają za trendem.

Dla próbki z dodatkiem DIO obserwowano przeciwną zależność, najniższe zawartości obu akceptorów oraz najwyższą zawartość materiału donorowego. Prawdopodobnie właśnie to miało wpływ na niską sprawność ogniwa z DIO, gdzie materiał donorowy tworzył prawie czystą agregację na górnej powierzchni warstwy aktywnej, działając jak blokada dla elektronów próbujących płynąć w kierunku katody Al. Próbka z CBA o dość wysokiej wydajności, porównywalnej z próbką referencyjną, charakteryzowała się najwyższą zawartością BTP-4Cl-12. Pod względem wydajności próbki NMP i NMP+CN były bardzo podobne (pośrednia wydajność około 4%) i łączyło je również podobna pośrednia zawartość BTP-4Cl-12. Próbka z samym NMP miała niekorzystną najniższą zawartość PC₇₀BM i prawie najwyższą PBDB-T-2F. Natomiast próbka z mieszaniną NMP+CN miała wyższą zawartość PC₇₀BM i niższą zawartość PBDB-T-2F, co niepodważalnie wskazuje na korzystny wpływ dodatku CN. Próbka o najwyższej wydajności z dodatkiem CN miała pośrednie zawartości wszystkich trzech składników, co na pewno trzeba zaliczyć jako działanie korzystne, choć nie najbardziej optymalne. Wynika z tego również, że w przypadku dodatku CN na wydajność ogniwa wpływały silnie jeszcze inne czynniki: zawartości materiałów na dolnej powierzchni

omamiane poniżej oraz niebędący częścią badań separacja faz w postaci zmiany rozmiaru domen donor:akceptory na co wskazywał najwyższy współczynnik wypleniania i opór równoległy w pomiarach prądowo-napięciowych ogniw.



Rys. 4.4.10 Procentowa zawartość A) akceptora BTP-4Cl-12, B) donora PBDB-T-2F oraz C) akceptora PC₇₀BM na dolnej powierzchni warstwy aktywnej PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) wyznaczona z widm XPS (prawa oś) porównana ze średnią wydajnością ogniw (lewa oś). [dolna powierzchnia oznacza powierzchnię od strony podłoża ITO]

W identyczny sposób jak powyżej przeanalizowano również zawartości donora i materiałów akceptorowych na dolnej powierzchni warstwy aktywnej PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) i wyniki umieszczono na rys. 4.4.10, Dla dolnej powierzchni pozytywny wpływ dla warstwy aktywnej daje odwrotna dystrybucja materiałów, niż dla górnej powierzchni. Optymalnym rozłożeniem jest duża zawartość materiału donorowego na dolej powierzchni, który tworzy samodzielnie warstwę blokującą elektrony, które mogłyby rekombinować z dziurami płynącymi do anody ITO przez PEDOT:PSS. Natomiast zawartość materiałów akceptorowych powinna być jak najmniejsza. Patrząc na to z innej perspektywy, dla zawartości

akceptorów spodziewamy się antykorelacji z wydajnością, a dla materiału donorowego dodatniej korelacji. Warto zauważyć, że w badanej konfiguracji ogniwa struktura zawiera już przy anodzie ITO warstwę blokującą elektrony PEDOT:PSS, a więc zawartości materiałów na dolnej powierzchni powinny mieć mniejszy wpływ na sprawność ogniw, niż w przypadku górnej powierzchni, gdzie warstwa aktywna styka się bezpośrednio z elektrodą.

Zawartość materiału akceptorowego BTP-4Cl-12 na dolnej powierzchni warstwy aktywnej przedstawiono została na 4.4.10A, gdzie dla większość próbek obserwowano przeciwną do założenia korelację z wydajnością ogniw. Natomiast dla wszystkich próbek zawartość BTP-4Cl-12 na dolnej powierzchni zawierała się w zakresie 2% - 14%, czyli znacząco mniej niż średnia zawartość w warstwie 22%. Było to też średnio mniej, niż zawartości BTP-4Cl-12 na górnej powierzchni warstwy aktywnej. Potwierdza to, że mniej akceptora BTP-4Cl-12 osadza się na dolnej powierzchni warstwy aktywnej, szczególnie dla próbek po zastosowaniu dodatków do rozpuszczalnika, których jednym z zadaniem jest ograniczenie zawartości akceptorów na dolnej powierzchni. Dla próbki referencyjnej bez dodatków zanotowano najwyższą zawartość BTP-4Cl-12 na dolnej powierzchni na poziomie 14%, co jest efektem niekorzystnym. Natomiast zawartość BTP-4Cl-12 dla próbek z dodatkami do rozpuszczalnika są widocznie niższe. Dla próbki o niskiej wydajności z DIO zanotowane bardzo niską zawartość 2%, jednak dla ogniwa z DIO wpływ na wydajność miała przede wszystkim zbyt wysoka zawartość donora na górnej powierzchni. Dla próbek CBA, NMP i NMP+CN widoczna była średnia zawartość BTP-4Cl-12 w okolicach 5%-6%, przy czym wartość ta była najwyższa dla próbki z CBA o wysokiej sprawności, natomiast dla znacznie słabszych próbek NMP i NMP+CN zawartość BTP-4Cl-12 była niższa. Pokazuje to, że wszystkie 3 dodatki CBA, NMP i NMP+CN skutecznie obniżają zawartość akceptora BTP-4Cl-12 na dolnej powierzchni w stosunku do próbki referencyjnej. Najniższą zawartość BTP-4Cl-12 na dolnej powierzchni zanotowano dla próbki z dodatkiem CN o najwyższej wydajności ogniw, co znakomicie zgadza się z przewidywaniami oraz powietrza, że dodatek CN najskuteczniej oddziałowej na separację faz donora:akceptor (gradient materiałów) w przypadku akceptora niefullerenowego. Dodatki CBA, NMP i NMP+CN mają ten wpływ znacznie mniejszy z racji zaprojektowania z myślą o akceptory fullerenowe.

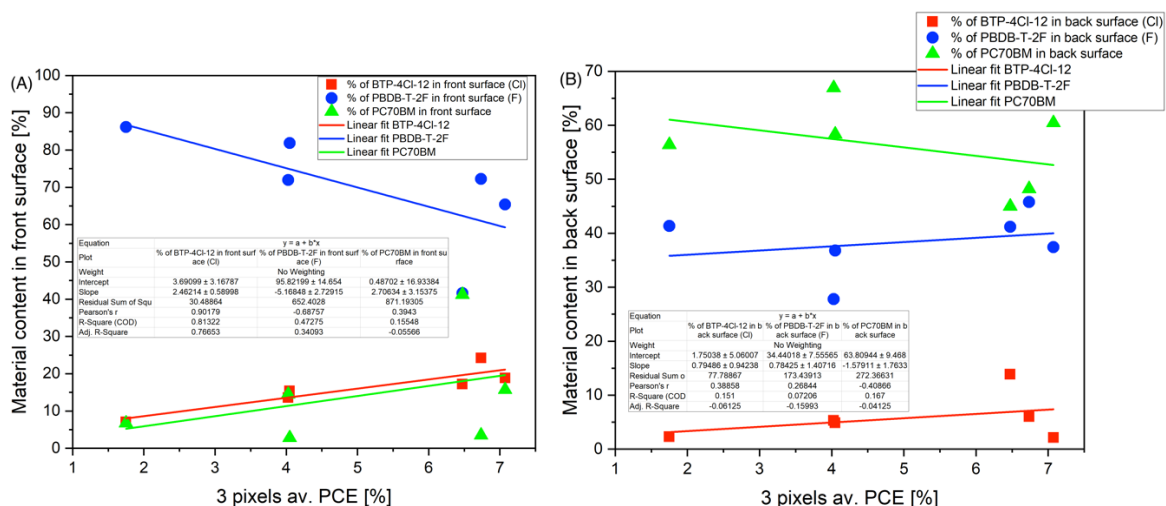
Zależność materiału donorowego PBDB-T-2F na dolnej powierzchni warstwy aktywnej zaprezentowano na rys. 4.4.10B. Przedstawiona zależność przejawia częściowo dodatnią korelację zawartości donora na dolnej powierzchni w stosunku do wydajności ogniw, co jest zgodne z teorią optymalnej warstwy aktywnej. Zawartości PBDB-T-2F na dolnej powierzchni zawierały się w zakresie 26% - 46%, natomiast średnia zawartość donora w warstwie aktywnej to 36%, więc dla większości próbek zawartość była większa lub równa średniej zawartości

warstwie. Ten efekt jest przewidywany i korzystny z racji, że optymalna konfiguracja to duża zawartość materiału donorowego na dolnej powierzchni warstwy aktywnej. Dla próbki referencyjnej bez dodatków zanotowano jedną z wyższych zawartości PBDB-T-2F na poziomie 42%, a więc więcej niż średnia zawartość w warstwie aktywnej. Wskazuje to, że czysty rozpuszczalnik warstwy aktywnej chlorobenzen skutecznie wpływa na gradient materiałów, co skutkowało wysoką wydajnością ogniwa bez dodatków. Identyczną zawartość materiału donorowego zanotowana dla próbki z DIO, charakteryzującej się najniższą sprawnością ogniw. Najwyższą zawartość PBDB-T-2F na dolnej powierzchni (46%) zmierzono dla próbki z dodatkiem CBA o wysokiej wydajności i prawdopodobnie ten efekt wraz z wysoką zawartością BTP-4Cl-12 na górnej powierzchni wpłynęło na jej wysoką sprawność. Próbka ta potwierdza też korelację wydajności z zawartością donora na dolnej powierzchni. Dla próbki o dość niskiej wydajności z dodatkiem NMP obserwowano spadek zawartości BTP-4Cl-12 do 36% (poniżej wartości dla próbki referencyjnej oraz idealnie wartość średnia w całej warstwie aktywnej). Wskazuje to, że NMP nie przyczynia się do zwiększonej zawartości donora na dolnej powierzchni warstwy aktywnej. Najniższą zawartość donora na dolnej powierzchni (27%) zanotowano dla próbki NMP+CN, co wskazuje, że taki dodatek tylko zmniejszył zawartość donora. W przypadku najbardziej wydajnej próbki z dodatkiem samego rozpuszczalnika CN zawartość PBDB-T-2F na dolnej powierzchni była identyczna jak dla próbki NMP (36%). Było to więc dokładnie tyle co średnia zawartość w warstwie aktywnej oraz znacząco mniej w stosunku do próbki referencyjnej. W przypadku zawartości donora na dolnej powierzchni dodatek CN tylko pogarsza gradient materiału donorowego. Widać to również dla mieszaniny NMP+CN, która charakteryzowała się niższą zawartością PBDB-T-2F na dolnej powierzchni, niż próbka na bazie czystego NMP. Jak widać zawartość materiału donorowego na dolnej powierzchni nie wpływa tak znacząco na wydajność, jak w przypadku segregacji akceptorów na górnej powierzchni, prawdopodobnie dzięki warstwie PEDOT:PSS, która skutecznie odseparowuje anodę ITO od elektronów.

Zawartość drugiego akceptora PC₇₀BM na dolnej powierzchni trójskładnikowej warstwy aktywnej zaprezentowana została na rys. 4.4.10C. Na wykresie widoczna jest częściowa antykorelacja zawartości PC₇₀BM i wydajności ogniw, co jest zgodną z teorią optymalnej dolnej powierzchni warstwy aktywnej. Zawartości akceptora PC₇₀BM zawiera się w zakresie 45% - 67%, gdzie średnia zawartość w warstwie aktywnej to 42%. Oznacza to, że dla każdej próbki na dolnej powierzchni PC₇₀BM było więcej, niż średnio w warstwie aktywnej, co jest zjawiskiem niepożądanym. Dla próbki referencyjnej bez dodatków zawartość PC₇₀BM była najniższa (45%) ponownie potwierdzając pozytywnym wpływ braku dodatków do rozpuszczalnika oraz zdolności do separacji faz donora:akceptor czystego chlorobenzenu w

przypadku trójskładniowej warstwy aktywnej PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC70BM). Dla próbki z DIO zaobserwowano duży wzrost zawartości PC₇₀BM na dolnej powierzchni. W teorii DIO powinno zwiększać ilość akceptora tylko na górnej powierzchni, natomiast te badania wskazują na całkowicie odwrotną zależność. Wysoka zawartość akceptora fullerenowego na dolnej powierzchni (56%) była na pewno dodatkową przyczyną niskiej sprawności ogniwa z dodatkiem DIO. Natomiast dla próbki DIO widać dobrą antykorelację wydajności i zawartości PC₇₀BM. Antykorelacja widoczna jest również dla próbki z CBA, która miała wysoką wydajność i na wykresie obserwujemy silny spadek zawartości PC₇₀BM do 46% (praktycznie ta sama wartość co dla próbki referencyjnej o porównywalnej sprawności). Dla próbek NMP i NMP+CN widzimy wzrost zawartości PC₇₀BM, co pokrywa się z ich niską sprawnością. Ponownie próbka NMP+CN charakteryzowała się bardziej niekorzystnym gradientem materiału, w tym przypadku najwyższą zawartością PC₇₀BM na dolnej powierzchni 67%. Dla próbki o najwyższej wydajności z dodatkiem CN widoczny jest drobny spadek zawartości PC₇₀BM, ale do wartości zaledwie 60% co nadal jest wyjątkowo niekorzystne. Wskazuje to, że wysoka wydajność próbki z CN wynikała z niskiej zawartości BTP-4Cl-12 na dolnej powierzchni, wysokich zawartości akceptorów na górnej powierzchni oraz prawdopodobnie z bardziej optymalnych rozmiarów domen donor:akceptor.

Dodatek CBA wpłynął bardzo pozytywnie na zawartości materiałów na dolnej powierzchni, co przyczyniło się do wysokiej wydajności tej próbki. W porównaniu do próbki referencyjnej zwiększyła się zawartość donora (najsłabsza próbka pod tym względem) oraz obniżyła zawartość obu akceptorów. Dla próbki CBA niekorzystny był wpływ przede wszystkim na górną powierzchnię: wysoka zawartość donora i niska zawartość PC₇₀BM. Dla dolnej powierzchni CBA mogłoby być skuteczne w przypadku ogniwa dwuskładnikowych z wyłącznie akceptorem niefullerenowym. Dla dodatku NMP korzystny był wpływ zmniejszenia zawartości akceptora BTP-4Cl-12, jednak wysokiemu zwiększaniu uległa zawartość PC₇₀BM oraz zawartość donora również zauważalnie się zwiększyła. Wydaje się, że NMP nie działa korzystnie zarówno na akceptor fullerenowy, jak i niefullerenowy (tylko górna powierzchnia). Dla dolnej powierzchni mieszanina NMP+CN zadziała gorzej, niż czyste NMP co wskazuje, że CN tylko pogorszyło zawartości materiałów na dolnej powierzchni. Próbka NMP+CN charakteryzowała się na dolnej powierzchni najniższą zawartością donora oraz najwyższą zawartością PC₇₀BM, tylko zawartość BTP-4Cl-12 była pozytywnie obniżona. Wysokiemu zwiększeniu uległa zawartość PC₇₀BM oraz spadła zawartość donora PBDB-T-2F. Spadek zawartości BTP-4Cl-12 wpłynął pozytywnie na wydajność ogniwa.



Rys. 4.4.11 Wykresy zależności koncentracji materiałów na a) górnej oraz b) dolnej powierzchni warstwy aktywnej PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) w funkcji średniej wydajności ogniów wraz z dopasowanymi funkcjami liniowymi wzajemnej korelacji.

Na wykresach zawartości materiałów na obu powierzchniach warstwy aktywnej (rys. 4.4.9 i 4.4.10) porównywano wzrokowo korelacje wydajności i zawartości materiałów dla różnych dodatków do rozpuszczalnika. Aby opisać liczbowo korelacje wykreślono zależności materiałów na obu powierzchniach warstwy aktywnej w funkcji wydajności ogniów (rys. 4.4.11) i do danych dopasowano funkcje liniowe. Z dopasowań odczytywano współczynnik korelacji Pearsona r , którego wartość bliska 1 niesie informację o silnej korelacji między parametrami, natomiast jego znak wskazuje na dodatnią korelację lub anty-korelację parametrów. Współczynnik kierunkowy pokazuje jak szybko zmieniała się wydajność wraz ze zmianą zawartości materiałów na powierzchni.

Na wykresie 4.4.11A przedstawiono zależności na górnej powierzchni, które miały największy wpływ na wydajność ogniów. Najwyższa korelacja widoczna jest dla akceptora niefullerenowego BTP-4Cl-12, gdzie współczynnik korelacji Pearsona r wyniósł aż 0,9. Współczynnik był dodatni, co wskazuje na dodatnią korelację, zgodnie z teorią optymalnej górnej powierzchni warstwy aktywnej. Również współczynnik kierunkowy $a = 2,5$ był stosunkowo wysoki, co pokazuje, że zawartość akceptora niefullerenowego na górnej powierzchni warstwy aktywnej miała duży wpływ na wydajność ogniów. Dla akceptora fullerenowego PC₇₀BM zanotowano podobny współczynnik kierunkowy, jednak współczynniki korelacji wyniósł zaledwie 0,4. Zawartość donora PBDB-T-2F wykazywała natomiast pożądaną anty-korelację, gdzie współczynnik korelacji wynosił -0,7. Dla zawartości donora obserwowano również najwyższy współczynnik kierunkowy dopasowanej prostej równy -5, a więc na wydajność ogniów największy wpływ miała zawartość donora na górnej powierzchni (im niższa, tym wyższa wydajność). Badania górnej powierzchni potwierdzają

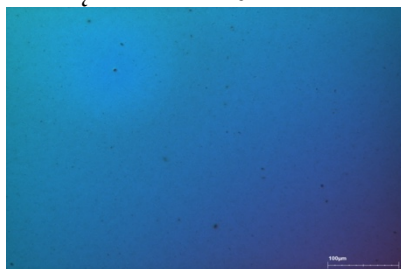
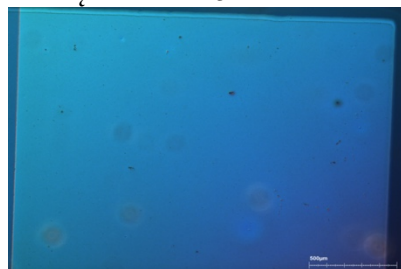
zarówno teorię optymalnej warstwy aktywnej, gdzie wysoka zawartość akceptorów i niska zawartość donorów wpływają korzystnie na wydajność ogniw, jak i wpływ dodatków do rozpuszczalnika na separację faz donor:akceptor.

Dla dolnej powierzchni badane korelacje były już mniej precyzyjne i znacznie więcej próbek odbiegało od trendów (4.4.11B). Przyczyną tego jest kilka. Po pierwsze główny wpływ na wydajność miały zawartości składników na górnej powierzchni, co pokazano powyżej. Dolna powierzchnia odseparowana jest od elektrody ITO warstwą PEDOT:PSS, która wprowadza znaczącą segregację nośników (blokuje elektrony). Drugim czynnikiem jest wpływ dodatków do rozpuszczalnika na rozmiary domen donor:akceptor, którego oddziaływanie na sprawność ogniw również jest wysokie. Dla zawartość akceptora BTP-4Cl-12 współczynnik korelacji 0,4 jest dodatni, co jest przeciwne do teorii wpływu dodatków do rozpuszczalnika. Jednak 0,4 jest to wartość niska i niewiele pomiarów pasuje do tego trendu. Dodatkowo współczynnik kierunkowy dopasowanej prostej wynosił zaledwie 0,8, a więc i wpływ zmiany zawartość akceptora niefullerenowego na wydajność był niewielki. Dla akceptora PC₇₀BM obserwowano już zgodną z założeniem anty-korelację, ze współczynnikiem korelacji -0,4, a więc bardzo podobnie, jak w przypadku BTP-4Cl-12. Współczynniki kierunkowy wniosł natomiast -1.6, a więc zawartość PC₇₀BM miała największy wpływ na wydajność w przypadku dolnej powierzchni. Dla donora PBDB-T-2F zanotowano zgodną z teorią dodatnią korelację, jednak współczynnik korelacji to niecałe 0,3, a więc ciężko mówić w tym przypadku o zgodności danych z trendem. Również współczynnik kierunkowy był niewielki (0,8), więc wpływ na wydajność był słaby. Te wyniki potwierdzają, że zawartości na dolnej powierzchni miały dużo mniejszy wpływ na wydajności ogniw i tylko zawartości PC₇₀BM wymiennie oddziaływały na sprawność urządzeń.

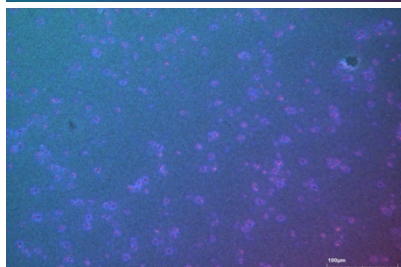
W toku dalszych badań wykonano zdjęcia mikroskopowe z kontrastem Nomarskiego obszarów pracy warstwy aktywnej (rys. 4.4.12). Mikroskop skierowany był od strony szkła, a więc oglądana była dolna powierzchnie warstwy aktywnej (od strony ITO). Powiększenie mikroskopu optycznego pozwala na oglądania mikrostruktury powierzchni warstwy aktywnej, jednak nie pozwala na precyzyjną analizę separacji faz donor:akceptory, która ma rozmiary kilku-kilkunastu nanometrów. Podczas analizy akceptorów fullerenowych (rozdział 4.2) omawiano, że w przypadku dwuskładnikowej warstwy polimer:fulleren widoczne czarne defekty są prawdopodobnie agregatami pochodnych fullerenowych, natomiast widoczne jasne i ciemne koła są to obszary odpowiednio uboższe i bogatsze w akceptor fullerenowy. W przypadku warstw trójskładnikowych analiza nie jest już tak oczywista, ponieważ warstwy zawierają również akceptor nie-fullerenowy BTP-4Cl-12.

Powiększenie X5

Powiększenie X20



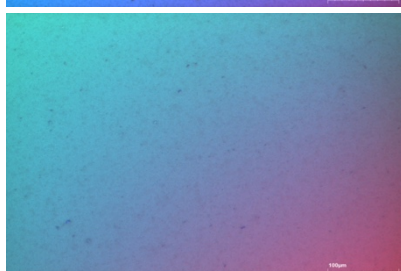
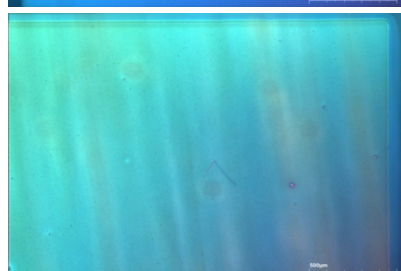
(CB)



(CB+3%DIO)



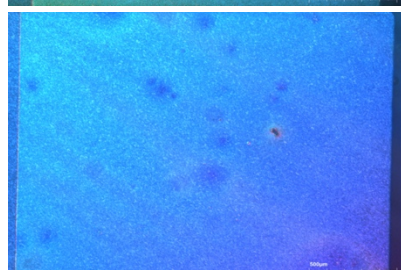
(CB+5%CBA)



(CB+3%NMP)



(CB+1,5%NMP+1,5%CN)



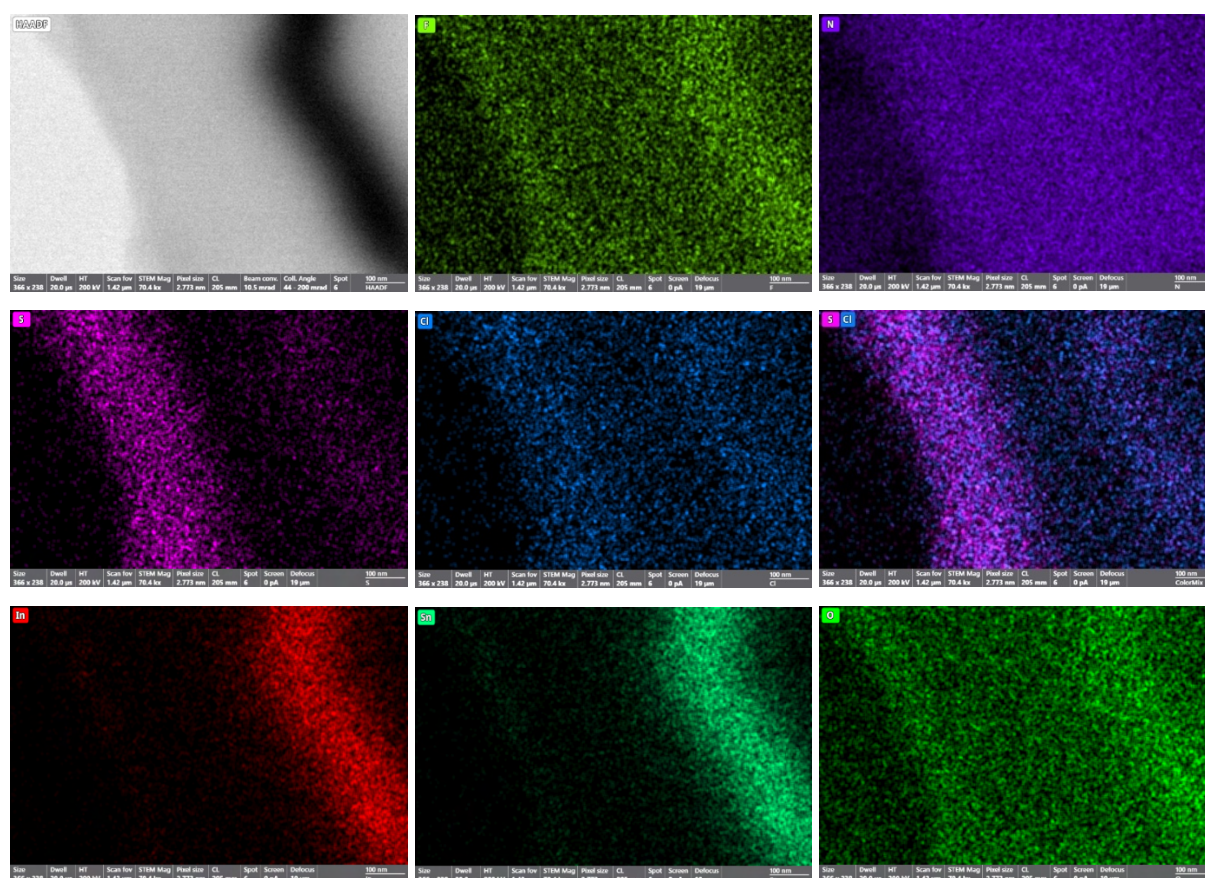
(CB+2%CN)

Rys. 4.4.12 Mikroskopia optyczna z kontrastem Nomarskiego gotowych ogniów (warstw aktywnych w obszarze pracy) mieszanin potrójnych PBDB-T-2F(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych dodatków do rozpuszczalnika. [Po lewej powiększenie X5. Po prawej powiększenie X20]

Próbka referencyjna bez dodatków była jedną z najlepszych próbek pod względem wyglądu mikroskopowego. Jest ona gładka i jednolita, a widoczne są tylko rzadkie czarne agregaty w rozmiarach kilku mikrometrów (powiększenie X20) i kilkunastu-kilkudziesięciu mikrometrów (powiększenie X5). Można zauważyć również jasne koła z ciemnymi wnętrzami, czyli obszary o niższej zawartości jednego ze składników i wewnątrz obszar bogaty w ten sam lub inny składnik. Jednak niemożliwe jest jednoznaczne zidentyfikowanie jakie to materiały zmieniały swoje zawartości. Praktycznie identyczne obrazy uzyskano również dla próbki z dodatkiem CBA. Próbka z CBA miała porównywalną wydajność, co próbka referencyjna oraz analogiczny skład dolnej powierzchni warstwy aktywnej: podobna proporcja donora i PC₇₀BM oraz drobna zawartość BTP-4Cl-12. Próbka NMP również była gładka jednak widać na niej więcej defektów: podłużne pionowe wytrącenia materiałów (powiększenie X5) oraz znacznie więcej ciemnych agregatów o rozmiarach kilkunastu mikrometrów (powiększenie X20). Podłużne wytrącenia to zapewne obszary bogate w PC₇₀BM, ponieważ jego zawartość głównie zwiększyła się względem próbki referencyjnej dla pomiarów XPS dolnej powierzchni. Podłużne wytrącenia widoczne są też dla najmniej wydajnej próbki z dodatkiem DIO dla powiększania X5. Próbka z DIO miała praktycznie identyczną zawartość akceptora fullerenowego na dolnej powierzchni, co potwierdzą, że są to wytrącenia PC₇₀BM. Dodatkowo na obrazie z powiększenia 20-krotnego widoczne są fioletowe wytrącenia przykrywające dużą część dolnej powierzchni. Zmiana koloru związana jest w tym przypadku z gwałtowną zmianą składu lub struktury krystalicznej i najprawdopodobniej są to wytrącenia PC₇₀BM (możliwe, że krystality PC₇₀BM). Tak duże wytrącenia akceptora blokowały dolną powierzchnię i przyczyniały się do obniżenia wydajności ogniwa z dodatkiem DIO (zmniejszenie przepływu dziur oraz pasożytniczy dopływ wygenerowanych elektronów z PC₇₀BM). Próbki z dodatkami NMP+CN oraz CN miały zupełnie inną strukturę niż reszta próbek i były bardzo podobne do siebie. Na obrazie z powiększenia 5-krotnego widoczne są jeszcze gęstsze podłużne wytrącenia skośne, a z badań XPS wynikało, obie próbki NMP+CN oraz CN miały największą zawartość PC₇₀BM na dolnej powierzchni warstwy aktywnej. Jednakże najlepsza próbka z CN zawierała znacznie więcej donora PBDB-T-2F oraz mniej akceptora BTP-4Cl-12 co wpływało pozytywnie na jej wydajność. Najbardziej widoczna w przypadku próbek NMP+CN oraz CN była duża ilość wytrąceń i bardziej granulowana struktura widoczna najlepiej na 20-krotnym powiększeniu. Wydaje się, że te ciemne wytrącenia to nadmiar akceptor fullerenowego PC₇₀BM. Mimo tych wytrąceń próbka z dodatkiem CN miała najwyższą sprawność, przewyższającą nieco gładkie próbki bez dodatku i z dodatkiem CBA. Natomiast bardzo podobna pod mikroskopem próbka NMP+CN miała znacznie niższą wydajność, na co wpłynęły zawartości materiałów na obu powierzchni. Można też zauważyć, że zmiana na bardziej zielną

barwa próbek NMP i NMP+CN mogła być związana ze spadkiem zawartość PBDB-T-2F na dolnej powierzchni (rys. 4.4.10B).

Wnioski z pomiarów mikroskopowych bardzo dobrze korelują się z zawartościami materiałów z pomiarów XPS, co potwierdza skuteczność tej techniki w badaniach gradientu separacji faz donor:akceptor. Na zdjęciach mikroskopowych można również zauważyć, że wiązka XPS podczas badań zawartości materiałów na powierzchni miała średnicę 3 mm uśredniając skutecznie wszystkie nieregularności na próbkach.



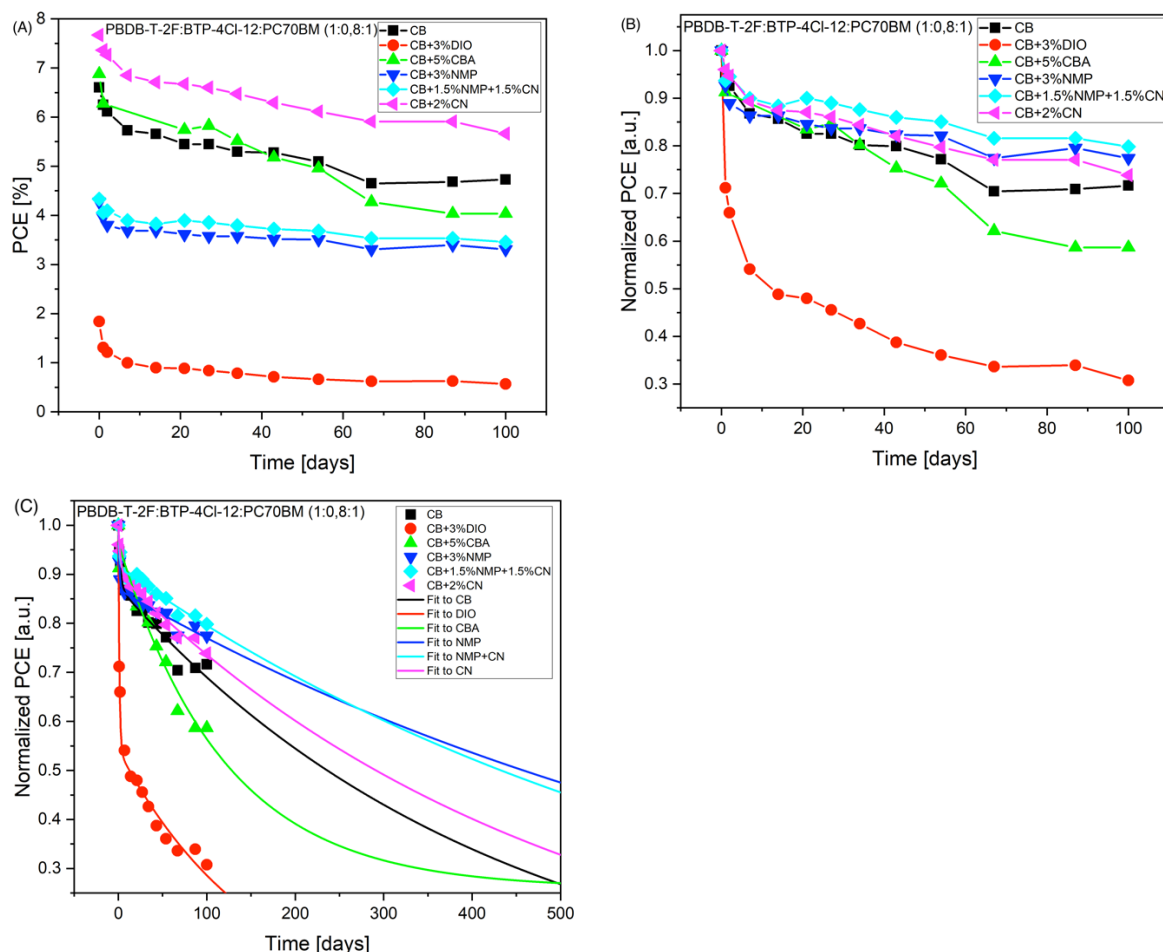
Rys. 4.4.13 Zjęcia z transmisyjnego mikroskopu elektronowego z analizą pierwiastkową EDS przekroju próbki PET/ITO/PEDOT:PSS/PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) bez dodatku do rozpuszczalnika (próbka CB).

Analizę gradientu faz donor:akceptor trójskładnikowej warstwy aktywnej wykonano pomiarami transmisyjnej mikroskopii elektronowej z analizą pierwiastkową EDS (rys. 4.4.13). Obrazowane były przekroje warstw aktywnych wykonanych przy użyciu mikrotomu. Przebadana została wyłącznie próbka bez dodatków do rozpuszczalnika z racji ograniczonego czasu użytkowania mikroskopu oraz problemami z przygotowaniem próbek. Czarno-biały obraz przedstawia obraz elektronowy z rejestracji ciemnego-pola (HAADF - High-angle

annular dark-field imaging). Warstwa aktywna widoczna jest na środku obrazu o pośrednim nasyceniu szarości. Warstwa miała grubość około 200 - 300 nm co było wartością większą, niż pomiary profilometrem (150 - 170nm). W tych 200 - 300 nm warstwy aktywnej zawiera się również warstwa PEDOT:PSS o grubości 40 nm, jednak nie jest widoczna z racji podobnego kontrastu, co warstwa aktywna (mikroskop TEM nie jest w stanie odróżnić tak podobnych do siebie warstw organicznych). Ciemna warstwa o grubości około 100 nm po prawej stronie warstwy aktywnej, to elektroda ITO (grubość rzeczywista to również dokładnie 100 nm). Najjaśniejsze obszary widoczne po lewej stronie to żywica używana do formowania próbek przekrojów, natomiast obszar na prawym krańcu obrazu to podłoże PET. Obrazy nie przedstawiały w 100% faktycznych ogniw, ponieważ pozbawione były elektrody Al, która nie jest potrzebna do pomiarów mikroskopach. Natomiast warstwy ITO, PEDOT:PSS i warstwa aktywna były analogiczne, co w próbkach ogniw słonecznych.

Na obrazach analizy pierwiastkowej EDS widoczne jest wiele zależności. Analiza wykonana została dla siedmiu pierwiastków: F, Cl, O, S, N, In i Sn. Nie prowadzono pomiarów dla węgla, ponieważ wszystkie warstwy poza ITO zawierały węgiel w dużej ilości i nie niosłoby to żadnej dodatkowej informacji. Obrazy dla pierwiastków In i Sn wskazują anodę ITO (tlenku indowo-cynowego) oraz dodatkowo pokazują częściową dyfuzję jonów In i Sn w głąb warstwy aktywnej, które często kojarzone są z przyczynianiem się do degradacji ogniw [216]. Z obrazów wydaje się, że cyny dyfunduje więcej, niż indu. Obraz dla azotu pokazuje, że w warstwie aktywnej tylko molekuly BTP-4Cl-12 zawierają atomy azotu, jednak próbka zawierała zapewne również azot z powietrza, przez co nie widać żadnej informacji na temat dystrybucji akceptora BTP-4Cl-12 w warwie aktywnej. Fluor był pierwiastkiem charakterystycznym dla donora PBDB-T-2F i na obrazie dla fluoru widać gradient rozłożenia materiału. Można zauważyć więcej PBDB-T-2F na prawej krawędzi próbki (przy ITO), czyli na dolnej powierzchni podczas badań XPS. Z badań XPS natomiast zawartość PBDB-T-2F dla próbki bez dodatków była około 40% dla obu powierzchni warstwy aktywnej (jak oczekiwana średnia zawartość w warstwie 36%). Mniejszy sygnał od fluoru widoczny jest wewnątrz warstwy aktywnej, co świadczy o istnieniu gradientu materiału. Na górnej powierzchni (lewa krawędź) widać zwiększenie ilości donora w stosunku do wnętrza warstwy aktywnej, natomiast mniejsze niż dla powierzchni dolnej. Potwierdza to istnienie pożądanego gradientu donora wewnątrz warstwy aktywnej. Chlor był wskaźnikiem dla akceptora BTP-4Cl-12 i tu widać idealny gradient rozłożenia materiału: zwiększona ilość przy obu powierzchniach i zdecydowane obniżenie wewnątrz warstwy aktywnej. Z badań XPS wynikało, że dla próbki bez dodatków akceptora BTP-4Cl-12, chloru na dolnej i górnej powierzchni było odpowiednio 14% i 20%, czyli bardzo podobna ilość, co potwierdzają badania mikroskopowe. Atomy siarki zawierają

zarówno donor PBDB-T-2F, akceptor BTP-4Cl-12, jak i PEDOT:PSS. Dla obrazu mikroskopowego dla siarki widać największy sygnał w obszarze górnej powierzchni oraz mniejsze nagromadzenia materiału w przy dolnej powierzchni warstwy aktywnej, natomiast wewnątrz warstwy aktywnej widać znaczne zmniejszenie sygnału. W przypadku górnej powierzchni (prawa krawędź) część sygnału siarki pochodziła od warstwy PEDOT:PSS, jednak dla dolnej powierzchni niemożliwe jest ustalenie, który ze związków zwiększył swoją zawartość. Ostatnim oznaczanym pierwiastkiem był tlen, który zawierały wszystkie związki organiczne w ogniwie oraz warstwa ITO (tlenek). Tlen mógł też wnikać do próbki podczas spincoatingu (dla próbek mikroskopowych wykonywanych na powietrzu). Najsilniejszy sygnał od tlenu widoczny jest dla warstwy ITO, natomiast w obszarze warstwy aktywnej również widać gradient sygnału od tlenu, ze zwiększoną ilością przy górnej powierzchni (lewa krawędź).



Rys. 4.4.14 Wykresy starzenia w ciągu 100 dni ogniw PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych dodatków do rozpuszczalnika: A) bezwzględna wydajność ogniw, B) unormowana wydajność. [ogniwa zaenkapsulowane, przechowywane na powietrzu w ciemności w temperaturze pokojowej].

Na ogniwach słonecznych z różnymi dodatkami do rozpuszczalnika przeprowadzane zostały pomiary starzeniowe w okresie 100 dni i wykresy wydajności w funkcji czasu degradacji przedstawione zostały na rys. 4.4.14. Pomiary starzeniowe ogniw dla różnych dodatków są niezwykle istotne, ponieważ dodatki mają różne temperatury wrzenia i w skrajnych przypadkach, mimo wygrzewania w 120°C warstwy aktywnej, mogą nadal pozostawać w warstwie aktywnej (np. DIO). Próbkę są zaenkapsulowane, więc resztki rozpuszczalnika zarówno głównego, jak i dodatków, jeśli inne zostały usunięte z warstwy aktywnej podczas wygrzewania, pozostają tam już na stałe. Rozpuszczalnik i dodatki do rozpuszczalnika mogą reagować z warstwą aktywną zarówno na w ciemności, a szczególnie podczas oświetlania próbki, przyczyniając się do degradacji materiałów warstwy aktywnej, jak i warstw selektywnie przewodzących (tutaj PEDOT:PSS).

Najbardziej istotne są unormowane wartości wydajności ogniw na wykresie 4.4.14B., natomiast dobrze jest porównywać wyniki z wartościami bezwzględnej wydajności (4.4.14a), ponieważ może istnieć bardzo stabilna próbka, ale o bardzo niskiej wydajności początkowej. Dobrze widoczne jest, że próbki na unormowanym wykresie wydajności łączą się w trzy grupy pod względem tempa degradacji. W pierwszej grupie znajdują się najbardziej stabilne próbki w kolejności NMP+CN, NMP, CN oraz próbka bez dodatków nieznacznie gorsza dopiero od 55 dnia. Można zauważyć, że najszybsza degradacja następuje w pierwszym tygodniu do wartości około 0,9 PCE₀, a następnie spowalnia i dalsza degradacja przebiega już stałym tempem. Jest to wskazanie, że istnieją dwa równoległe procesy degradacji, które zachodzą w ogniwie. Pierwszy który trwa do około 10 dnia i drugi, który postępuje dalej. Dla bardzo szybko starzejących ogniw, starzenie w pierwszych dniach wynika z pozostałości rozpuszczalnika głównego lub dodatku wewnątrz warstwy aktywnej (rozdział 4.1). Po 100 dniach próbki NMP+CN i NMP zachowały odpowiednio 0,83 i 0,81 swojej wejściowej wydajności, natomiast próbki CN i bez dodatków odpowiednio 0,76 i 0,74. Widać, że najstabilniejsze ogniwa zawierające całościowy lub częściowy dodatek rozpuszczalnika NMP, który ma niską temperaturę wrzenia (efektywne odparowanie podczas wygrzewania warstwy) oraz nie ma silnie elektroujemnych atomów fluorowców w swojej molekuły. W teorii powinien nie przyczyniać się do degradacji ogniw, jednak brak jest literaturowych danych starzeniowych dla ogniw polimerowych z dodatkiem NMP. Ewidentnie próbka NMP+CN była najstabilniejsza, natomiast próbki NMP i CN tylko nieco szybciej się degradowały. Chloronaftalen (CN) również jest rozpuszczalnikiem o niskiej temperaturze wrzenia, przez co nie powinien pozostawać w warstwie aktywnej po wygrzewaniu. Jest szeroko stosowany w ogniwach z niefullerenowymi akceptorami i w moich badaniach pozwolił na osiągnięcie najwyższych wydajności, jednak brak literaturowych pomiarów jego wpływu na starzenie ogniw. Różnice

między próbkami NMP+CN, NMP, CN były tak małe i biorąc pod uwagę błąd statystycznych takich badań (mierzone był tylko pojedyncze próbki na każdy rozpuszczalnik) zaklasyfikowałbym wszystkie 3 dodatki jako najbardziej nie neutralne (nieprzyczyniające się do przyspieszonej degradacji ogniwa). Dodatek CN Próbką referencyjną bez dodatków ma praktycznie to samo tempo starzenia do 30 dnia co dla najlepszych dodatków, czyli już po czasie pierwszego szybkiego mechanizmu degradacji. Po 30 dniach następuje drobne przyspieszenie degradacji z największym spadkiem w 70 dniu, po czym wydajność zaczyna nieznacznie rosnąć. Najprawdopodobniej doszło do drobnego rozszczelnienia enkapsulacji ogniwa, przez co degradacja przyspieszyła. Z racji przebadania procesu starzenia podczas doktoratu ogromnej ilości próbek, takie zachowanie było wielokrotnie obserwowane. Z tego względu traktowałbym próbkę referencyjną bez dodatków jako równie stabilną co najlepsze próbki. Wydaje się uzasadnione uznać, że dodatki NMP+CN, NMP, CN dają ogniwa o tej samej stabilności, co próbka referencyjna, a więc te dodatki nie przyczyniają się do degradacji warstwy aktywnej. Słuszne jest również założenie, że obserwowana niska, ale widoczna, degradacja nie jest związana ani z pozostałościami rozpuszczalnika głównego, ani dodatków (identyczne wyniki jak dla próbki bez dodatków). Mechanizm zarówno szybkiej, jak i powolnej długotrwałej degradacji wynika na pewno po części z obecności mniej stabilnego akceptora niefullerenowego BTP-4Cl-12 (rozdział 4.3 – rys. 4.3.7).

Drugą grupę próbek pod względem tempa degradacji stanowiły próbki z dodatkiem CBA. Widać identyczny przebieg jak w przypadku najlepszych próbek 30 dnia, po czym następuje gwałtowne przyspieszenie degradacji. Po 100 dniach pozostało 0,57 początkowej wydajności. W tym przypadku z całą pewnością doszło do rozszczelnienia enkapsulacji na co wskazuje gwałtowne dwuetapowe zwiększenie tempa degradacji (w 40 i 65 dniu) oraz obserwowano na samej próbce widoczne ślady napływu powietrza (warstwa nieznacznie zmienia kolor, a metaliczna katoda stała się bardziej matowa). Wydaje się, że CBA również powinno się zakwalifikować do grupy dodatków do rozpuszczalnika niezwiększającego tempa degradacji. CBA było również drugim w kolejności dodatkiem najbardziej poprawiającym wydajność ogniwa, jednak różnica między próbką bez dodatków była niewielka (na granicy błędu statystycznego przy pomiarach jednej próbki dla każdego dodatku).

Ostatnią grupę stanowiła najszybciej degradująca się próbka z dodatkiem rozpuszczalnika DIO. DIO ma wysoką temperaturę wrzenia i pozostaje w warwie aktywnej nawet po wygrzewaniu w 120°C. Dla próbki z DIO obserwowano dramatyczną degradację już w pierwszych dniach. Pierwszego dnia pomiarowego wydajność spadła 0,71 wydajności początkowej, a więc bardziej niż dla najlepszych próbek po 100 dniach. Proces najszybszej degradacji trwał do około 15 dnia, gdzie wydajność spadła do 0,74PCE0, Po tym czasie tempo

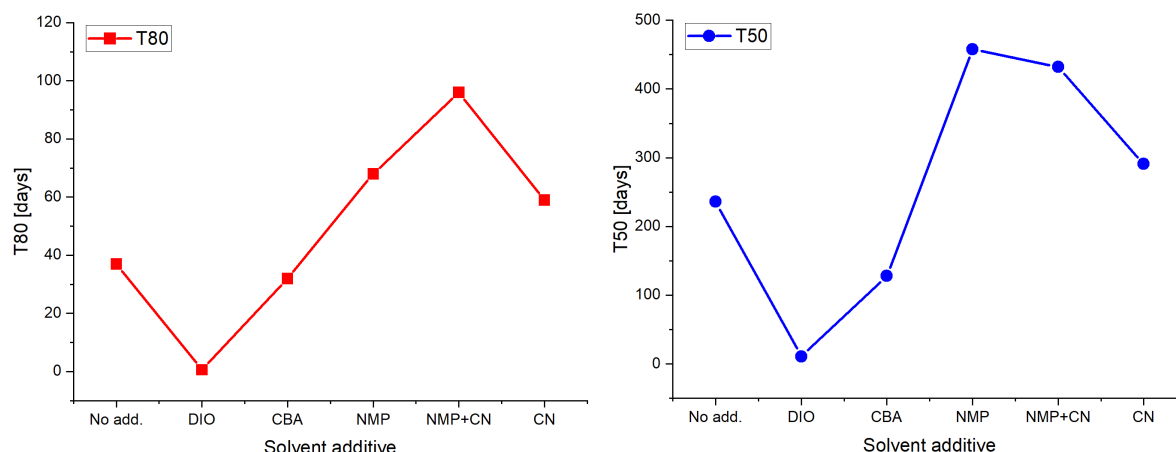
degradacji spadło, jednak nadal starzenie postępowało szybciej niż dla najlepszych próbek. Po 100 dniach próbka z DIO miała tylko 0,3 wyjściowej wydajności co jest wyjątkowo niskim wynikiem (ponad 2.5 razy mniej w stosunku do najlepszych próbek). Najprawdopodobniej przez pierwsze 15 dni, gdzie tempo degradacji było najwyższe, przereagowała większość DIO z materiałami warstwy aktywnej. Ciężko jednak ustalić z którym konkretnie materiałem reaguje DIO. Nastąpienie po 15 dnach zachodzi już degradacja widoczna w innych próbkach, jednak w warwie aktywnej nadal pozostają niewielkie ilości DIO, które reagują oraz warstwa aktywna jest już mocna z degradowana, więc jej stabilność na pewno jest mniejsza, nawet jeśli nie zawiera już resztek DIO.

W celu dokładnej analizy, należy porównać tempa degradacji z bezwzględnej wynikami wydajności na rys. 4.4.14A. Pierwsze co rzuca się w oczy to, że w ostatecznym rozrachunku najlepsza okazała się próbka z dodatkiem CN. Miała ona najwyższą wydajność wejściową, a degradowała się w tempie praktycznie identycznym, co reszta najlepszych próbek, więc po 100 dniach badań charakteryzowała się najwyższą wydajnością bezwzględną. Z wydajności 7,5% po 100 dniach zachowała wydajność 5,8%. Próba bez dodatków i z dodatkiem CBA zaczynały z podobnej wydajności i na początku degradowały się w tym samym tempie, jednak rozszczelnienie enkapsulacji próbki z CBA wpłynęło na niższą bezwzględną wydajność. Próbki NMP+CN i NMP były najstabilniejszymi próbkami podczas analizy unormowanej wydajności, jedna miały znacznie niższą wydajność, więc po 100 dniach okazały się nadal niekonkurencyjne względem próbek CN i bez dodatków, a nawet rozszczelnionej próbki z CBA. Próbka z DIO miała najniższą wydajność wejściową i najwyższe tempo degradacji, więc na wykresie bezwzględnej wydajności również prezentuje najniższą stabilność.

Na wykresie 4.4.14C przedstawione zostały unormowane wydajności w funkcji czasu degradacji do których dopasowano funkcje zaniku wykładniczego (sumę dwóch funkcji wykładniczych z różnymi czasami charakterystycznymi). Dwa czasy charakterystyczne opisywały odpowiednio szybki zanik w pierwszych dniach oraz drugi długotrwały mechanizm degradacji. Dopasowane krzywe następnie posłużyły do obliczenia czasów degradacji T80 i T50 umieszczonymi na w tabeli 4.4.2 i rys. 4.4.15.

Tabela 4.4.2 Czasy degradacji T80 i T50 ogniw PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych dodatków do rozpuszczalnika wyznaczone z dopasowania do wykresy 4.4.13

	CB	CB+3%DIO	CB+5%CBA	CB+3%NMP	CB+1,5%NMP+1,5%CN	CB+2%CN
T80 [dni]	37	0,6	32	68	96	59
T50 [dni]	235	11	128	458	432	291



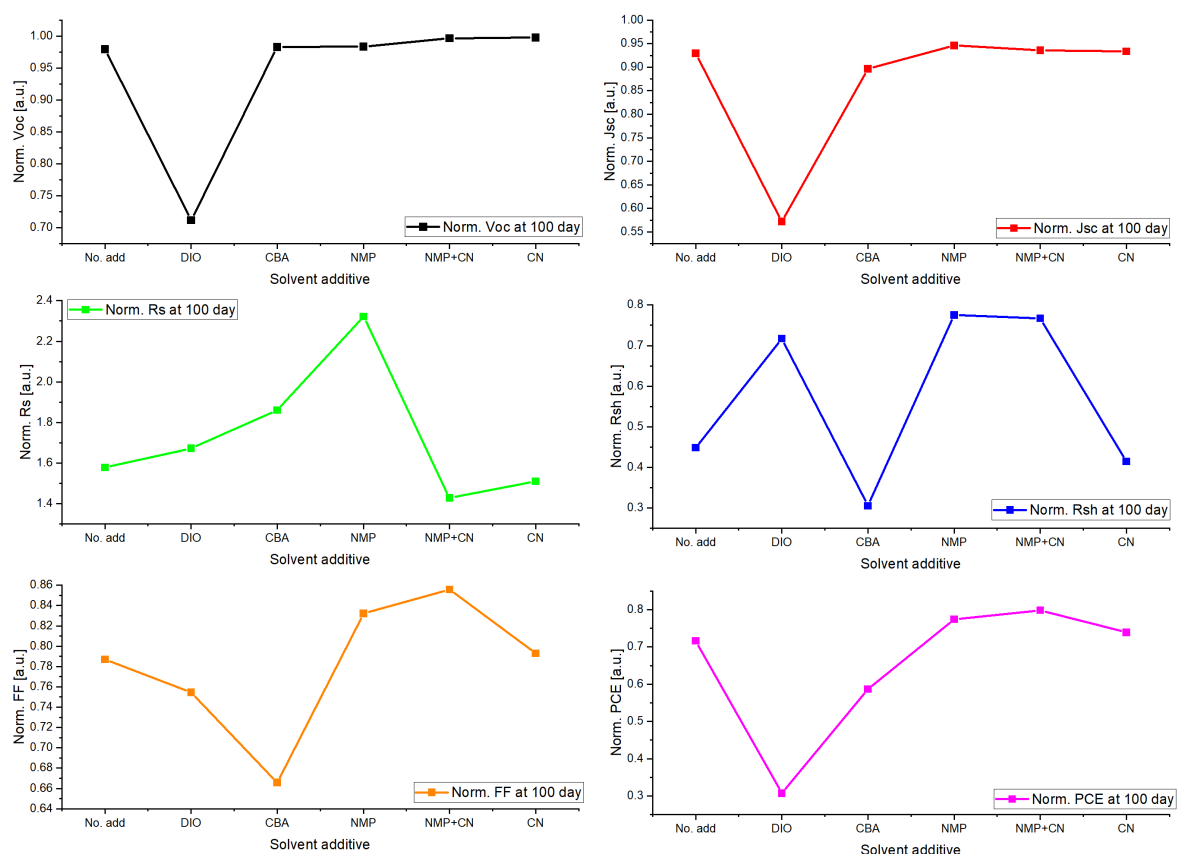
Rys. 4.4.15 Wykres czasów degradacji T80 i T50 ogniów PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych dodatków do rozpuszczalnika.

Z dopasowanych zaników eksponentialnych do unormowanych wydajności w funkcji czasu degradacji (rys. 4.4.14c) odczytano wartość czasu degradacji T80 oraz z ekstrapolacji funkcji obliczono przewidywane czasy degradacji T50. Wyniki liczbowe przedstawiono w tabeli 4.4.2 oraz dane wykreślono na rys. 4.4.15. Do analizy wyników przydatne są dane dla bardzo podobnej próbki PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) 1:(1:0,75) [CB+2%CN] z badań wpływu akceptorów z rozdziału 4.3 (T80 = 73 dni, T50 = 510 dni).

Próbka referencyjna bez dodatków charakteryzowała się pośrednimi czasami degradacji (T80 = 37 dni, T50 = 255 dni). Bardzo podobne, choć wyższe wyniki zanotowano dla próbki najbardziej wydajnej próbki z dodatkiem CN (T80 = 59 dni, T50 = 291 dni). Te wartości można porównać z wynikami z rozdziału 4.4. Można zauważyć że czasy degradacji, szczególnie T50, jest zdecydowanie niższy mimo, że próbka PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) 1:(0,8:1) zawierała mniej akceptora BTP-4Cl-12 wiązanego z przyspieszoną degradacją. Po pierwsze, próbka miała mniejszą wydajność, co mogło wpłynąć też na większą degradację. Po drugie jest to próbka z innej serii, która mogła być wystawiona na nieco inne warunki (np. nieco inny czas enkapsulacji po wyprodukowaniu). Po trzecie i chyba najważniejsze, czas T50 jest ekstrapolacją i przewidywaniem wyniku i obarczone jest błędem. Należałoby zmierzyć próbki po takim czasie, aż faktyczne osiągną 50% wydajności początkowej (czyli nawet po 1.5 roku od wyprodukowania, a badania wykonywane były w czerwcu 2023). Za to odczytywany czas T80 jest bardzo zbliżony (nawet wyższy), a sam teoretyczny czas T50 był podobnego rzędu wielkości.

Najwyższe wyniki zanotowano dla próbek NMP i NMP+CN, jednak w tym przypadku odczytywanego czasu T80 obarczone mniejszym błędem dla próbki NMP była praktycznie identyczna jak dla próbki CN. Ekstrapolowany czas degradacji T50, pomimo większego błędu,

wyniósł dla próbek NMP i NMP+CN około 450 dni, co jest już bliskie wartości uzyskaną w badaniach z rozdziału 4.3. Wskazuje to też, że najprawdopodobniej dodatek NMP poprawia stabilność ogniów. Próbka o najniższej stabilności, z DIO, miała rzucające się w oczy krótkie czasy degradacji. Z racji przyspieszonej degradacji w pierwszych dniach, czas T80 wyniósł zaledwie 0,6 dnia, co jest wartością 62 razy mniejszą niż dla próbki referencyjnej. Niepodważalnie pokazuje to destrukcyjny wpływ resztek DIO w warstwie aktywnej. Wyłącznie dla próbki DIO, czas T50 nie był przewidywany, a odczytany z wykresu i wyniósł tylko 11 dni, co również znacząco mniej w stosunku do próbki referencyjnej. Główna degradacja nastąpiła w pierwszych dniach po wyprodukowaniu.



Rys. 4.4.16 Unormowane parametry elektryczne ogniów PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) dla różnych dodatków do rozpuszczalnika z setnego dnia starzenia.

Badania przebiegu wydajności niosą informacje w jakim tempie degradują się próbki. Aby przeanalizować mechanizmy degradacji warto przyrzeć się również przebiegom reszty parametrów elektrycznych z pomiarów prądowo-napięciowych. Na wykresie 4.4.16 przedstawiono unormowane parametry elektrycznych ogniów z setnego dnia pomiarowego dla

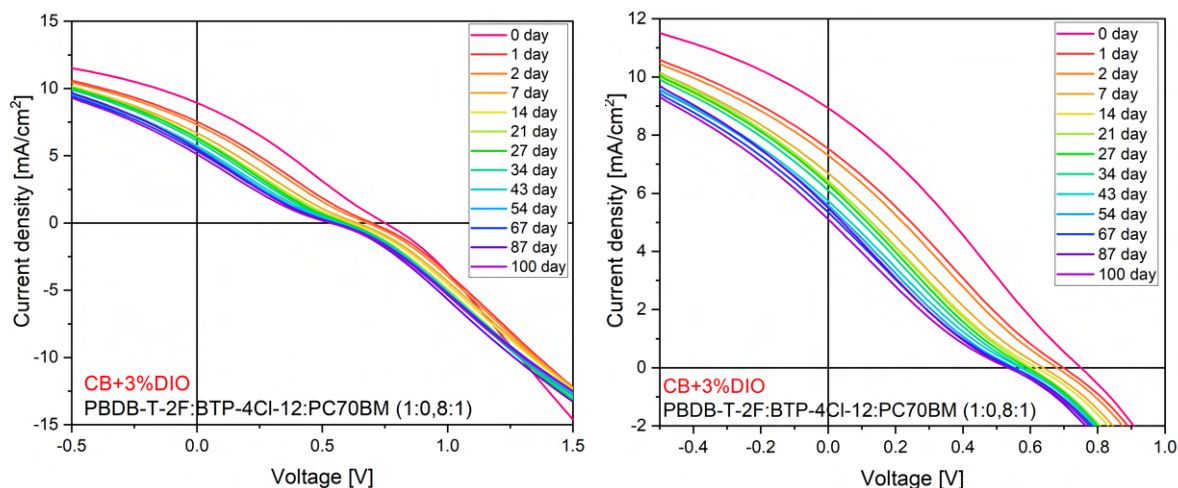
różnych dodatków do rozpuszczalnika, a więc można analizować względną zmianę parametrów dla próbek o różnych wydajnościach.

Dla wszystkich próbek poza DIO spadek napięcia obwodu otwartego podczas starzenia jest niewielki i wynosi około 98% wejściowej wartości po 100 dniach. Jest to zgodne z przewidywaniami, ponieważ napięcie ogniwa zależy od energii poziomów HOMO donora i LUMO akceptorów (rozdział 2.6). Oznacza to, że podczas degradacji same materiały nie zmieniają znacząco energii swoich poziomów elektronowych, więc można przypuszczać, że nie dochodzi do degradacji samych materiałów warstwy aktywnej. Możliwe jest, że długotrwałe starzenie to wynik degradacji warstwy PEDOT:PSS (np. przez wilgoć z powietrza) lub anody ITO, gdzie istnieją przesłanki o trawieniu tlenku indowo-cynowego przez PEDOT:PSS. Na pewno główną składową degradacji jest obecność akceptora BTP-4Cl-12, który przyspiesza starzenie (rozdział 4.1). Dla próbki z DIO widać ogromny spadek napięcia Voc do wartości 70% początkowej. Tutaj można przewidywać, że DIO reaguje, z którymś materiałem warstwy aktywnej degradując go. W przypadku donora może dochodzić do zmniejszenia energii poziomu HOMO, natomiast dla akceptorów do zwiększania energii LUMO. W skali bezwzględnej dla DIO napięcia obwodu otwartego zmniejszyło się o ponad 0,2 V. Mała zmiana napięcia powoduje duży wpływ na wydajność. Dla gęstości prądu zwarcia Jsc widać bardzo podobną zależność. Wszystkie próbki poza DIO po 100 dniach zachowały około 95% wejściowego generowanego prądu (rozszerzona próbka z CBA trochę mniej – 90%), natomiast dla próbki z DIO spadek był wysoki (do 55% wartości początkowej). Dla najlepszych próbek widoczna jest lekka degradacja, materiały mogą zarówno absorbować mniej fotonów lub generować mniej ekscytonów, jak i może pojawiać się dodatkowa bariera zwiększająca opór szeregowy, a tym samym zmniejszać generowany prąd (może to też być połączone z degradacją PEDOT:PSS lub elektrod)..

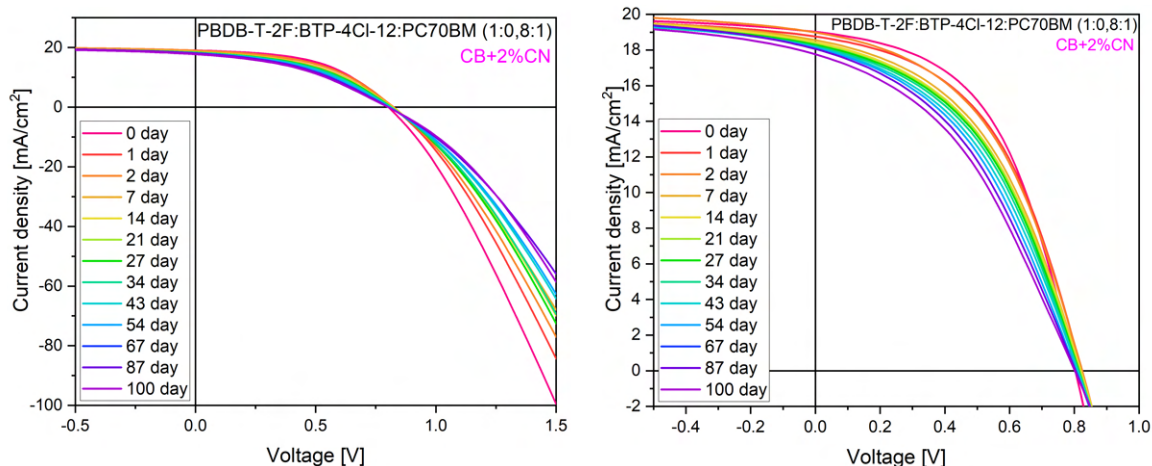
Jednymi z najważniejszych wskaźników starzenia próbek jest wpływ degradacji na opory wewnętrzne ogniwa. Jak widać (rys. 4.4.16), opór szeregowy rośnie wraz z czasem i mieścił się w zakresie 1,4 - 2,3 wartości początkowej. Zmiana oporu szeregowego najczęściej wiązana jest z jakością warstw selektywnie przewodzących i elektrod. Najmniejszy wzrost oporu szeregowego obserwowano dla próbek CN i NMP+CN. Niewiele większy opór szeregowy zanotowano dla próbki referencyjnej, zatem można założyć, że dodatki CN i NMP+CN nie wpływały na opór szeregowy w stosunku do próbki referencyjnej. Zaskakujące jest, że dla najszybciej starzejącej się próbki z DIO wzrost oporu szeregowego jest niewiele większy, niż dla próbki referencyjnej. Jak widać, mimo degradacji materiałów warstwy aktywnej przez resztki DIO, sam dodatek nie wpływa znacząco na opór szeregowy. Dla ogniwa z CBA widoczny jest zauważalny wzrost oporu szeregowego względem próbki referencyjnej, jednak

najprawdopodobniej związane to było wyłącznie z rozszczelnieniem próbki (podobna różnica widoczna między próbką CN i delikatnie rozszczelnioną próbką referencyjną). Największy, ponad dwukrotny wzrost oporu szeregowego po 100 dniach, zanotowano dla próbki z dodatkiem NMP. Jest to wynik trudny do interpretacji, ponieważ próbka degradowała się w tym samym tempie, co dla mieszaniny NMP+CN, natomiast dla mieszaniny NMP+CN obserwowano najniższą wartość oporu. Dla oporu upływu zanotowano zupełnie inne zależności. Spadek oporu upływu związany jest najczęściej z degradacją samej warstwy aktywnej. W badaniach dodatków do rozpuszczalnika zanotowano spadek oporu upływu w zakresie do 0,75 - 0,3 oporu początkowego. Spadek oporu upływu ma ogromny wpływ na współczynnik wypełnienia, co skutkuje dużymi spadkami całkowitej wydajności próbek. Co jest zaskakujące największe spadki oporu upływu, a więc największą degradację pod tym względem, obserwowano dla próbek CN, CBA i referencyjnej, czyli próbki o najwyższej wydajności początkowej, jak i jednej z najbardziej stabilnych. Najmniejszy spadek zanotowano dla najstabilniejszych próbek NMP i NMP+CN o raczej średnich sprawnościach początkowych oraz niewiele mniejszą wartość oporu upływu posiadała najszybciej degradująca się próbka z DIO. Wydaje się, że w przypadku oporu upływu największe spadki widać dla próbek o największej wydajności początkowej, a najmniejsze dla próbek najsłabszych. Prawdopodobną teorią może być, że dla próbek o wysokiej wydajności, czyli również wysokim oporem upływu, z czasem degradacji znacznie spada opór upływu, ponieważ zaczynał z wyższej wartości. Dla próbek o niskiej wydajności opór upływu już jest niski, więc w znacznie mniejszym stopniu czas starzenia wpływa na niego. W skrajnych przypadkach jak dla DIO, gdzie opór upływu jest bardzo niski i zbliżony do wartości wysokiego oporu szeregowego, to te wartości nie zmieniają się już znacząco podczas degradacji. Można zaryzykować stwierdzenia, że tak nisko wydajne ogniwa są już „zdegradowane” od momentu wyprodukowania.

Z kolei spadek współczynnika wypełnienia był dość wysoki, ponieważ dla wszystkich próbek zawierał się w zakresie 0,66 - 0,85 wartości wejściowej (rys. 4.4.16). Dla najstabilniejszych próbek z NMP i NMP+CN spadek współczynnika wypełnienia był najmniejszy. Dla próbki referencyjnej i z dodatkiem CN widać nieco niższą wartość FF, około 80%. Próbka z DIO miała również podobną wartość z racji wpływu DIO na opory wewnętrzne ogniwa. Najniższą wartość współczynnika wypełnienia po 100 dniach zanotowano dla próbki z CBA, prawdopodobnie z powodu rozszczelnionej enkapsulacji. Ostatni wykres, w prawym dolnym rogu rys. 4.4.16, wydajności PCE jest odzwierciedleniem wszystkich parametrów elektrycznych oraz są one po części tożsame z powyższymi wykresami czasów degradacji T80 i T50 (rys. 4.4.15). Pokazuje on też te same wnioski, które omówione już został podczas analizy unormowanych wydajności PCE na Rys. 4.4.14b.



Rys. 4.4.17 Charakterystyki J-V dla okresu 100 dni ogniwa PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) z dodatkiem do rozpuszczalnika diiodooktan (DIO).



Rys. 4.4.18 Charakterystyki J-V dla okresu 100 dni ogniwa z dodatkiem do rozpuszczalnika chloronaftalenem (CN).

W celu prześledzenia wpływu degradacji ogniw na charakterystyki J-V dla dwóch skrajnych ogniw, najsłabszego DIO i najlepszego CN, wykreślono charakterystyki J-V dla wszystkich dni pomiarowych (odpowiednio rys. 4.4.17 i rys. 4.4.18).

Dla najszybciej starzejącej próbki z DIO już zerowego dnia widoczne jest, że próbka ma bardzo niski współczynnik wypełnienia (widoczny S-shape) oraz niekorzystne opory wewnętrzne (wysoki opór szeregowy i niski opór upływu, obie wartości zbliżone do siebie). Największa degradacja zachodzi pierwszego dnia, następnie postępuje do 14 dnia, kiedy zaczyna zwalniać. Jak powyżej tłumaczono, to w pierwszych dniach reakcją DIO z warstwą aktywną, po czym większość DIO przereagowuje i degradacja spowalnia. Widać też, że w całych 100 dniach pomiarowych gwałtownie zmniejsza się gęstość prądu zwarcia i napięcie

obwodu otwartego, natomiast opory wewnętrzne i współczynnik wypełnienia pozostają prawie niezmiennie.

Dla próbki z CN o najwyższej wydajności i wysokiej stabilności widać zupełnie odmienny mechanizm degradacji. Początkowa degradacja jest znacznie wolniejsza i trwa tylko do około 7 dni, po czym następuje spowolnienie degradacji. Podczas całego czasu degradacji widoczna jest niższa niż w przypadku DIO, obniżanie się gęstości prądu oraz praktycznie brak obniżenia napięcia obwodu otwartego. Zauważyć można również obniżanie się współczynnika wypełnienia, który w tym wypadku miał największy wpływ na wydajność. Przede wszystkim widać silny wzrost oporu szeregowego (bardziej „wyplaszczona” charakterystyka w ujemnych wartościach prądu). Mniej widoczny jest spadek oporu upływu (mniej pozioma charakterystyka w ujemnych wartościach napięcia), jednak ten spadek był równie duży, co pokazane było na wykresach degradacji parametrów elektrycznych (rys. 4.4.16).

Mechanizmy degradacji dla obu skrajnych próbek były całkowicie różne. Dla próbki z DIO degradacja związana była z obecnością resztek DIO w warstwie aktywnej, które mogły reagować z półprzewodnikowymi materiałami organicznymi. Bardzo szybka degradacja przebiegała w pierwszych 14 dniach, kiedy to DIO przereagowywał z materiałami. Dla dodatku CN zaobserwowano znacznie mniejszą degradację, identyczną jak dla próbki referencyjnej bez dodatków, oraz dla próbek z innymi dodatkami NMP, NMP+CN oraz też dla CBA, gdzie dane starzeniowe zmodyfikowane zostały o rozszczelnienie się enkapsulacji

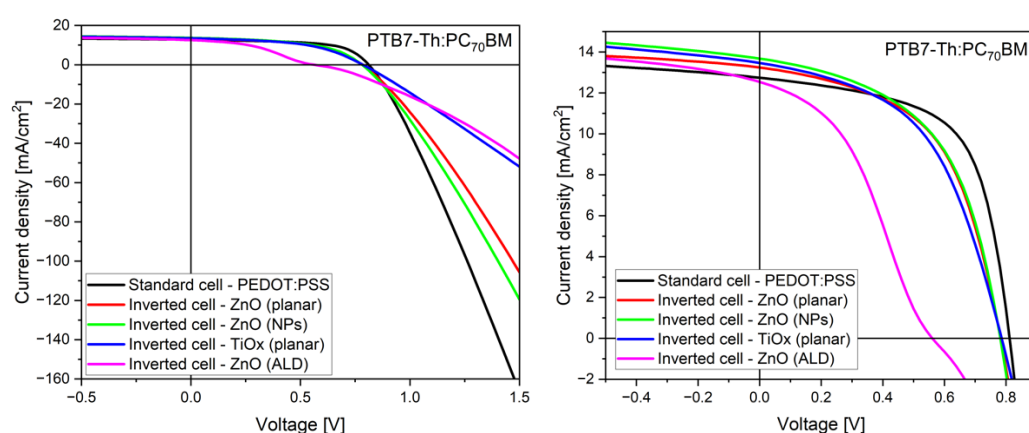
Wydaje się, że w tych przypadkach degradacja nie jest związana z obecnością dodatków do rozpuszczalnika (praktycznie identyczne wyniki dodatków w stosunku do próbki referencyjnej próbki referencyjnej). Dla tych próbek degradacja związana była głównie z obecnością niefullerenowego akceptora BTP-4Cl-12, która dominowała na innych mechanizmach. Jak pokazano w rozdziale 4.1, dodatek akceptora BTP-4Cl-12 znacznie przyspiesza degradację zarówno szybką w pierwszych dniach i jak i długotrwałą, gdzie próbka bez akceptora BTP-4Cl-12 nie wykazywała praktycznie żadnej degradacji po okresie 100 dni pomiarów. W próbce z dodatkiem do rozpuszczalnika z DIO oczywiście też BTP-4Cl-12 było składnikiem warstwy aktywnej i przyczyniało się do degradacji w długotrwałym okresie, natomiast w pierwszych dniach wysoka degradacja była wynikiem reakcji DIO ze składnikami.

4.5 Ogniwa odwrócone

Pierwsza część badań poświęcona była wpływowi rodzaju warstwy ETL na działanie ogniw odwróconych. Dla warstwy aktywnej PTB7-Th:PC₇₀BM zastosowano 4 różne warstwy ETL. Najczęściej stosowane są warstwy tlenek cynku z racji nisko położonego pasma walencyjne blokującego dziury oraz optymalnego położonego pasma przewodnictwa obierającego wygenerowane elektrony z warstwy aktywnej. Składa się to też na wysoką przerwę energetyczną 3.4 eV, przez co warstwa przepuszcza promieniowanie słoneczne absorbowane przez warstwę aktywną. Pierwszą z badanych warstw ETL była planarna cienka warstwa ZnO (~10-20 nm) nakładana powlekaniami obrotowym z roztworu zol-żel [151], [415]–[420]. Jej zaletą to łatwość wytworzenia, wysoka gładkość oraz dość niskie temperatury wygrzewania (~250° C) przy jednoczesnym uzyskiwaniu wysokich sprawności ogniw. Roztwór składa się z dwuwodnego octanu cynku rozpuszczonego w 2-metkossyetaolu z niewielką ilością etyloaminy. Ważny jest też fakt niskiej rezystancji warstwy ZnO [418]. Drugą możliwością była warstwa nanocząstek ZnO (NPs - nanoparticles), również nakładana z roztworu [418], [420]–[422]. Synteza nanocząstek przebiega przez dodanie wodorotlenku potasu do roztworu octanu cynku w metanolu, a następnie mieszanie i grzanie. Strącony osad z nanocząstkami ZnO poprzemieniał się do izopropanolu. Nanocząstki mają rozmiary około 10 nm i tworzą warstwę zlepionych nanocząstek (nanokorali) o grubości 40 nm. Notowany był wzrost wydajności dla nanocząstek ZnO dzięki niższym oporom względem planarnej warstwy [418]. Możliwe jest również, że porowata warstwa nanocząstek ZnO rozprasza światło, co zwiększa absorpcję w warstwie aktywnej. Prawdopodobne jest również, że porowata warstwa zwiększa powierzchnię styku z warstwą aktywną, zwiększając liczbę odprowadzonych elektronów. Trzecią warstwą była podobna płaska 30 nanometrowa warstwa ZnO, uzyskana jednak przy użyciu techniki ALD (atomic layer deposition). Warstwy ZnO nakładane metodą ALD były notowane w literaturze w zastosowaniu jak warstwy ETL w ogniwach polimerowych [423]–[425] oraz bardzo zbliżonych technologicznie perowskitowych [426], [427]. Publikowane były wysokie sprawności w skutek wysokiego przewodnictwa warstw ALD, dzięki wysokiej jakości warstwy i niskiej liczbie defektów. Ostatnią badaną warstwą ETL był tlenek tytanu TiO₂ nakładany metodą powlekania obrotowego z roztworu [164], [428]. Roztwór przygotowywany był na bazie bis(acetyloacetonianu) diizopropoksydu tytanu (TAA) rozpuszczonego w butanolu i uzyskiwano gładkie warstwy o grubości 30-40 nm. Aby uzyskać fazę anatazu warstwę należało wygrzać w 450°C, aby uzyskać wysokie przewodnictwo. Jest to największa temperatura wygrzewania spośród badanych warstw ETL co stanowi największą wadę warstw tlenku tytanu

w komercyjnym wytwarzaniu z racji większego zużycia energii podczas produkcji. Tlenek tytanu ma natomiast bardzo podobne właściwości elektryczne co tlenek cynku: prawie identyczne energie pasm przewodnictwa i walencyjnego (niższa, bardziej optymalna energia pasma przewodnictwa dla TiOx) oraz przerwa energetyczna 3,2 eV pozwalająca również na efektywne przepuszczania światła z zakresu widzialnego i podczerwieni do warstwy aktywnej.

Drugą częścią badań było porównanie działania ogniw odwróconych w stosunku do ogniw w konfiguracji prostej dla dwóch różnych warstw aktywnych: PTB7-Th:PC70BM z akceptorem fullerenowym oraz PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 z akceptorem niefullerenowych. Dla obu części badań przebadano właściwości elektryczne wytworzonych ogniw, wpływ na widma zewnętrznej wydajności kwantowej oraz tempo degradacji ogniw.



Rys. 4.5.1 Charakterystyki J-V ogniw PTB7-Th:PC₇₀BM w konfiguracji odwróconej dla różnych warstw ETL

Tabela 4.5.1 Parametry elektryczne ogniw PTB7-Th:PC₇₀BM w konfiguracji odwróconej dla różnych

Próbka	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	R _s [Ω*cm ²]	R _{sh} [Ω*cm ²]	PCE [%]	3 cells Av. PCE [%]	8 cells Av. PCE [%]
Standard cell PEDOT:PSS	0,812	12,7	61,8	3,60	632	6,390	6,336 ±0,045	6,011 ±0,330
Inverted cell ZnO (planar)	0,783	13,2	53,8	5,71	507	5,571	5,518 ±0,050	4,817 ±0,716
Inverted cell ZnO (NPs)	0,782	13,7	52,3	5,17	448	5,593	5,556 ±0,030	4,935 ±0,542
Inverted cell TiOx (planar)	0,786	13,5	50,3	13,0	424	5,319	5,232 ±0,111	5,104 ±0,142
Inverted cell ZnO (ALD)	0,561	12,5	39,1	14,1	201	2,751	2,584 ±0,122	2,276 ±0,392

W pierwszą część badań konfiguracji odwróconej ogniw polimerowych poświęcono przetestowaniu różnych warstw przewodzących elektrony ETL dla próbek z warstwą aktywną PTB7-Th:PC₇₀BM. Próbki w konfiguracji odwróconej budowane były względem schematu szkło/ITO/ETL/active_layer/MoO₃/Al dokładnie omówionego w rozdziale teoretycznym 2.9. Przebadano 4 różne warstwy ETL, z czego 3 z nich stanowiły nakładane metodą powlekania

obrotowego: ZnO planarne, ZnO z nanocząstek (NPs) oraz TiO_x planarne. Czwartą warstwę stanowiło planarne ZnO nakładane techniką ALD. Wszystkie wyniki zestawiono z referencyjnym ogniwem w konfiguracji prostej opartym o warstwę HTL PEDOT:PSS. Wyniki pomiarów elektrycznych ogniw przedstawiono na rys. 4.5.1 oraz tabeli 4.5.1.

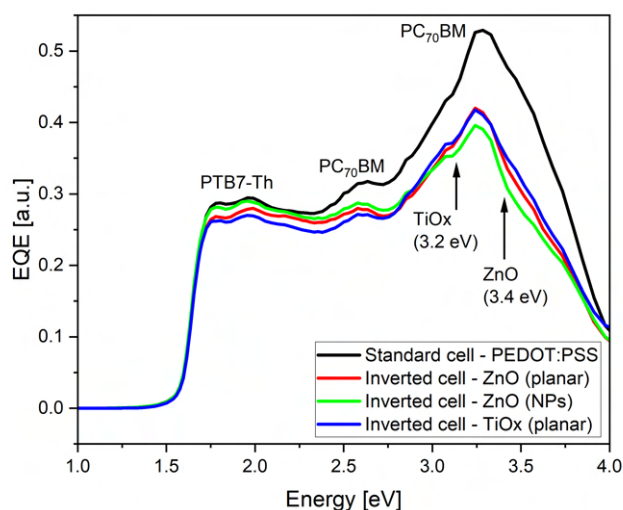
Pomiary elektryczne wskazują, że dla wszystkich 4 warstw ETL udało się wytworzyć działające ogniwa w konfiguracji odwróconej, przy czym dla 3 warstw nakładanych metodą powlekania obrotowego wyniki były wysokie i zadowalające, natomiast dla warstwy ZnO uzyskano niższe sprawności. Spośród wszystkich próbek najwyższą sprawność 6,4% uzyskała referencyjna próbka w konfiguracji prostej. Ogniwo w konfiguracji prostej wyróżniało się najwyższym napięciem obwodu otwartego wynikającym z bardziej korzystnych prac wyjścia warstw selektywnie przewodzących dla konfiguracji prostej w stosunku do odwróconej (rozdział 2.5). Dodatkowo widoczne jest, że ogniwo w konfiguracji prostej posiadało najwyższy współczynnik wypełnienia 62% będący wynikiem najniższych oporów wewnętrznych.

Dla ogniw odwróconych najwyższe sprawności ~5,6% uzyskały obie próbki ZnO nakładanych metodą spincoatingu (planarna i NPs). Obie próbki były do siebie bardzo zbliżone, jedna generowała nieco wyższą wydajność maksymalną (ZnO-planarna), druga nieco wyższą wydajność średnią (ZnO-NPs). Dla próbki na bazie nanocząstek ZnO obserwowano wyższy generowany fotoprąd J_{sc} , który najprawdopodobniej jest wynikiem opisanego w rozdziale 2.5 rozpraszania światła wchodzącego do ogniwa przez warstwę nanocząstek, co zwiększa efektywną absorpcję fotonów w warwie aktywnej (większe prawdopodobieństwo absorpcji dla wiązki rozproszonej). Jednak próbka na bazie nanocząstek miała nieco niższy współczynnik wypełnienia, przez co nie obserwowano zysku wydajności. Z tego samego powodu wybrano warstwę ZnO planarną, jaką optymalną warstwę ETL, ponieważ dawała identyczną najwyższą wydajność, natomiast była duża łatwiejsza w przygotowaniu i bardziej powtarzalna (brak zmiany rozmiaru nanocząstek przy każdej syntezie). Ogniwa odwrócone z ZnO miały przede wszystkim niższe współczynniki wypełnienia (~53%) w stosunku do referencyjnego ogniwa w konfiguracji prostej. Najbardziej prawdopodobne jest to, że separacja faz donor:akceptor, w tym powstający gradient materiałów, z użyciem rozpuszczalnika CB+3%DIO zoptymalizowanym dla ogniw prostych, w przypadku ogniw odwróconych jest mniej korzystna. Możliwe jest również, że warstwy selektywnie przewodzące w ogniwie odwróconej (ZnO i MoO_x) nie chronią tak skutecznie przed pasożytniczą rekombinacją nośników, jak PEDOT:PSS i katoda Al w ogniwach prostych.

Dla warstwy ETL z tlenku tytanu (TiO_x) uzyskano nieco niższą wydajność 5,4%, gdzie główny spadek widoczny jest we współczynniku wypełnienia. Obserwowano ponad dwukrotny

wzrost oporu szeregowego w stosunku do próbek z ZnO, który najprawdopodobniej jest wynikiem zwiększonego oporu samej warstwy TiOx (opór szeregowy jest sumą oporów wszystkich składowych warstw). Reszta parametrów elektrycznych pokrywała się z wartościami dla próbek z ZnO. Z racji nieco niższej wydajności ogniwa oraz wyższej temperatury i dłuższego czasu wygrzewania warstwy TiOx, nie wybrano tlenku tytanu jako optymalnej warstwy ETL dla ogniw odwróconych.

Najniższą sprawność 2,8% zanotowano dla próbki warstwą ETL ZnO wykonaną metodą ALD. Próbka ZnO (ALD) miała bardzo niski współczynnik wypełnienia, który był wynikiem wysokich oporów wewnętrznych oraz charakterystycznym kształtem S-shape przebiegu krzywej J-V. Najprawdopodobniej warstwa ZnO (ALD) miała znacząco wyższy opór w porównaniu do warstw nałożonych metodą spincoatingu (dużo większy opór szeregowy). Wydaje się też, że warstwa ZnO (ALD) mogła mieć wyższą niż zakładano dla ZnO pracę wyjścia, co obniżało głównie współczynnik wypełnienia. Argumentem za tą teorią jest też znacząco niższe napięcie obwodu otwartego wynikające po części z prac wyjścia warstw selektywnie przewodzących. Warstwa tlenku cynku nakładana metodami nie-chemicznymi może potrzebować odpowiedniego procesu po wytworzeniu (np. wygrzewania w próżni), aby poprawić przewodnictwo i pracę wyjścia. Jednak takie badania nie były prowadzone. Można powiedzieć, że dla warstwy ZnO (ALD) wykonano działające ogniwo, jednak o niższej sprawności niż dla ogniw z warstwami ETL nakładanymi metodą polewania obrotowego. Możliwe są dalsze optymalizacje tej warstwy i realne jest osiągnięcie wyższych sprawności.

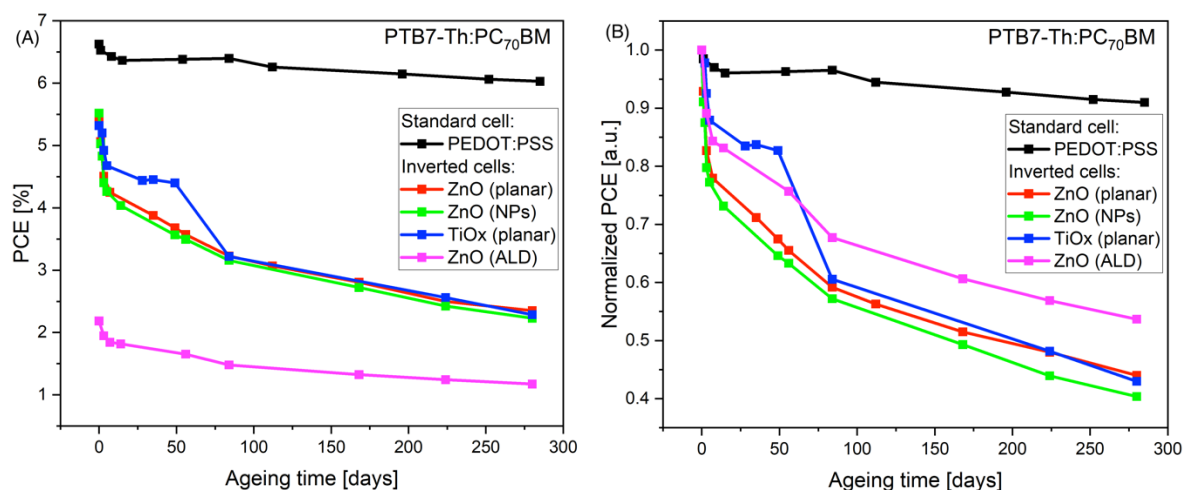


Rys. 4.5.2 Zewnętrzna wydajność kwantowa ogniw PTB7-Th:PC₇₀BM w konfiguracji odwróconej dla różnych warstw ETL.

Dla ogniw odwróconych z różnymi warstwami ETL wykonano również pomiary widm EQE, których wyniki przedstawiono na rys. 4.5.2. Jako referencyjną próbkę zastosowano

ogniwo w konfiguracji prostej. Wykreślone widmo dla ogniwa prostego ma najwyższą wydajność kwantową w całym zakresie spektralnym, co pokrywa się z najwyższą wydajnością z pomiarów elektrycznych. Widoczne jest, że intensywność EQE jest wyższa w obszarze spektralnym akceptora PC₇₀BM w porównaniu do ogniw odwróconych. Prawdopodobną teorią jest wpływ gradientu materiału warstwy aktywnej. W przypadku ogniwa w konfiguracji prostej, zoptymalizowana warstwa aktywna, wytwarzana na bazie rozpuszczalnika CB+3%DIO, posiada więcej materiału akceptorowego na górnej powierzchni (przy elektrodzie Al). Jest to korzystne ułożenie dla ogniw prostych, ponieważ katoda Al odprowadza elektrony z PC₇₀BM. Dla ogniw odwróconych zawartość PC₇₀BM jest taka sama na górnej powierzchni, jednak tutaj korzystne byłoby odwrotne ułożenia (więcej akceptora przy elektrodzie ITO). Możliwe, że warstwa MoO₃ nie odprowadza tak optymalnie nośników z pochodnej fullerenowej PC₇₀BM, ponieważ za transport elektronów odpowiada druga warstwa selektywnie przewodząca ZnO lub TiO_x. Prawdopodobne jest również to, że nisko położony poziom pracy wyjścia MoO₃ sprawia, że dochodzi do przepływu elektronów z PC₇₀BM do MoO₃ wywołując rekombinacje z dziurami, co obniża wydajność kwantową. Najprawdopodobniej oba mechanizmy mają tu swój udział.

Widma EQE dla próbek ogniw odwróconych z różnymi materiałami ETL są praktycznie identyczne, choć wydaje się, że próbki z warstwą ZnO mają nieco wyższe wydajności w zakresie spektralnym PTB7-Th, co może wskazywać, że ZnO lepiej odbiera elektrony z donora w porównaniu do TiO_x. Na wykresie zaznaczono wartości przerwy energetycznej ZnO i TiO_x, aby przeanalizować wpływ absorpcji światła w warstwie ETL na przebiegi EQE. Absorpcja światła w warstwie ETL oznacza, że mniej fotonów dotrze do warstwy aktywnej, co powinno objawiać się niższą wydajnością kwantową w tym zakresie spektralnym. Przerwy energetyczne TiO_x i ZnO leżą w wysokich energiach odpowiednio 3.2 eV i 3.4 eV i nawet absorpcja dla tych energii i wyższych nie miałaby już dużego wpływu na wydajność ogniw, ponieważ intensywność promieniowania słonecznego jest tym zakresie spektralnym niewielka. Warstwy ZnO i TiO_x były bardzo cienkie (10 i 40 nm), co daje teoretyczną absorpcję na odpowiednio 5% i 12% dla energii wyższych od przerwy energetycznych, a więc sama ich absorpcja była niska. Na widmach EQE dla ogniwa z warstwą TiO_x nie jest widoczna żadna absorpcja (obniżenie sygnału EQE). Dla ZnO można się dopatrzeć niewielkiego obniżeniu intensywności EQE (szczególnie dla próbki NPs), jednak są to wartości, które nie mają wpływu na wydajność ogniwa. Widać, że największy wpływ na wydajność ogniw odwróconych miał obniżony transport nośników z akceptora PC₇₀BM.



Rys. 4.5.3. Wykresy starzenia na powietrzu zaenkapsulowanych ogniw na przestrzeni 280 dni z warstwą aktywną PTB7-Th:PC₇₀BM w konfiguracji odwróconej dla różnych warstw ETL (wraz z referencyjną próbką w konfiguracji prostej PEDOT:PSS): A) wydajność PCE, B) unormowane PCE do pierwszego pomiaru

Tabela 4.5.2 Czasy degradacji T80 i T50 dla ogniw PTB7-Th:PC₇₀BM w konfiguracji odwróconej dla różnych warstw ETL

Próbka	PEDOT:PSS	ZnO (planar)	ZnO (NPs)	TiOx (planar)	ZnO (ALD)
T80 [dni]	~840 (2,3 lat)	5.3	2.6	53	31
T50 [dni]	~2850 (7,8 lat)	192	160	203	~330

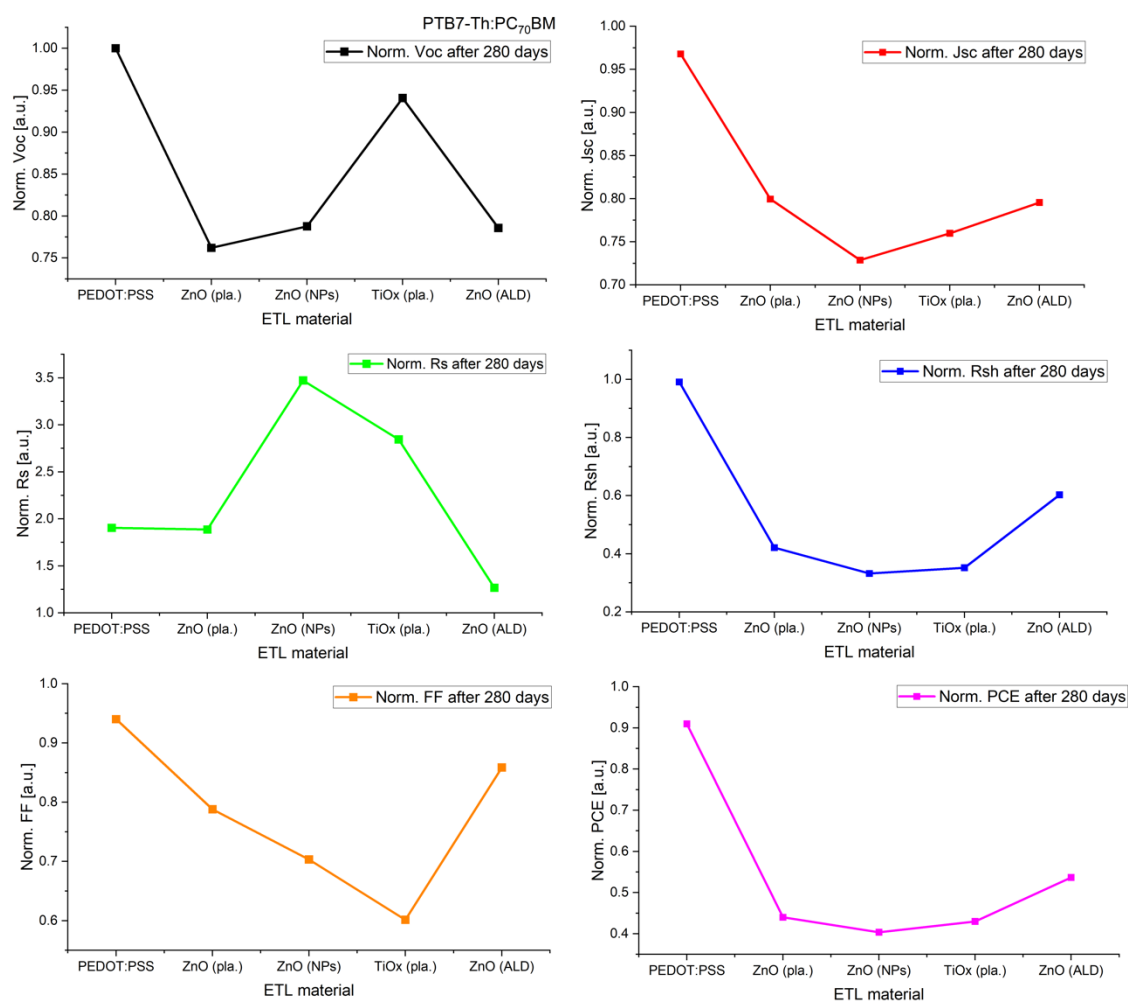
Ogniwa w konfiguracji odwróconej poddano badaniom starzeniowym na przestrzeni 280 dni dla zaenkapsulowanych próbek przechowywanych na powietrzu. Były to te same próbki, omówione podczas pomiarów elektrycznych i EQE. Przebieg wydajności w czasie przedstawiono na rys. 4.5.3. Dla pomiaru próbki PEDOT:PSS oraz ZnO (ALD) dopasowano sumę dwóch zaników wykładniczy i ekstrapolowano je, aby odczytać przewidywane czasy degradacji T80 i T50. Dla reszty próbek wprost z wykresu odczytano czasy degradacji, które przedstawiono w tabeli 4.5.2.

Najwyższa stabilność uzyskana została dla ogniwa w konfiguracji prostej (PEDOT:PSS). Widoczny jest analogiczny przebieg zaniku wydajności przedstawiony wcześniej w rozdziałach 4.1 i 4.3. Obserwowano bardzo niewielką utratę wydajności, bo tylko ok. 7% po 280 dniach, z czego większość degradacji zachodzi w pierwszych 2-3 tygodniach. Oznaczało to, że po 280 dniach pomiarowych, nadal ogniwo charakteryzowało się wydajnością ok. 6%. Czasy degradacji T80 = 2,3 lat i T50 = 7,8 lat również były wysokie i zbliżone do wyników uzyskiwanych dla analogicznych próbek w rozdziałach 4.1 i 4.3.

Dla wszystkich próbek ogniw odwróconych z różnymi warstwami ETL obserwowano znacząco szybszą degradację, natomiast przebiegi degradacji były bardzo zbliżone pomiędzy

próbkami. Widoczna jest najszybsza degradacja w pierwszym tygodniu, przez który zanika około 25% wydajności początkowej, po czym następuje spowolnienie degradacji, choć nadal postępuje szybciej niż dla próbki w konfiguracji prostej. Najlepsze pod kątem wydajności ogniwa ZnO (planar) i ZnO (NPs) miały zbliżone przebiegi i ich czasy degradacji T80 i T50 wyniosły odpowiednio 3-5 dni oraz 160-190 dni. Pokazuje to skalę degradacji w pierwszych dniach, ponieważ czas T80 był o ponad 2 rzędy wielkości krótszy, niż dla próbek w konfiguracji prostej. Czas T50 był z kolei o ponad rząd wielkości krótszy. Próbka z warstwą TiO_x miała bardzo zbliżony z wyjątkiem nieco wyższej stabilności w przeciągu pierwszych 8 tygodni, po czym sprawność gwałtownie spadła i podrażała już za trendem próbek ZnO. Identyczny przebieg, jednak o nieco wyższej stabilności zanotowano dla próbki z warstwą ZnO (ALD). W tym przypadku próbka nie jest idealnie reprezentatywna, ponieważ miała kilkukrotnie niższą wydajność wejściową, a dotychczasowych badania pokazują nieco wyższą stabilność dla ogniw niższych sprawnościach. Biorąc poprawkę na to, przebieg dla próbki ZnO (ALD) był identyczny jak dla innych próbkę.

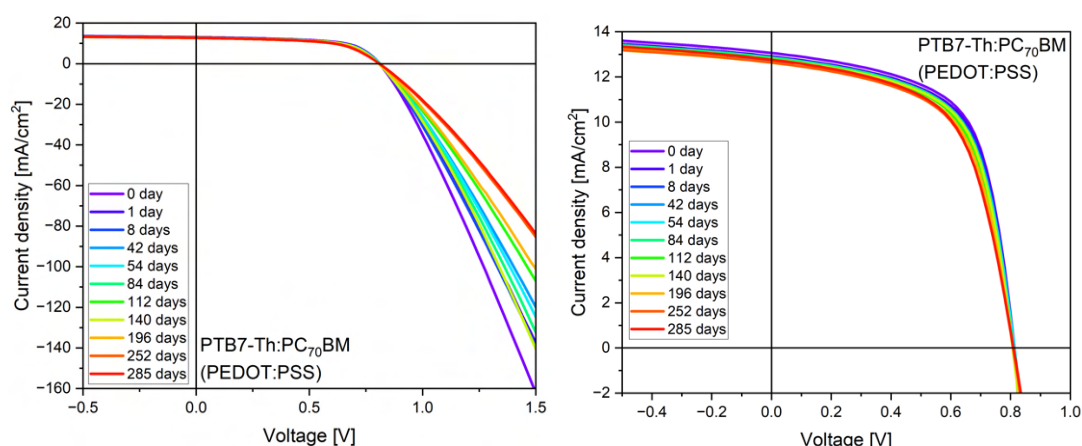
Ogniwa odwrócone w teorii powinny być bardziej stabilne, nie posiadając hydrofilowej warstwy PEDOT:PSS, co było wielokrotnie notowano w literaturze. Moje badania pokazują dokładnie przeciwną zależność. Dodatkowo niezależnie od użytej warstwy ETL spadek wydajności był taki sam. Pozwala ta twierdzić, że za degradację ogniw odwróconych nie odpowiada warwa ETL, a prawdopodobną przyczyną jest obecność warstwy MoO_3 , choć mechanizm takiej degradacji nie jest znany. Tlenek molibdenu jest stosowany w większości odwróconych ogniw organicznych, a w literaturze znaleźć można tylko jego pozytywny wpływ na stabilność. Sam przebieg zaniku wydajności natomiast sugerowałby degradację warstwy aktywnej obserwowany dla ogniw z niewygrzaną warstwą aktywną (rozdział 4.1). Tylko jeden artykuł naukowy [150] wskazuje na szybszą degradację ogniw odwróconych DBP:C₇₀ o odmiennej strukturze niż w moich badaniach. Notowany był tam duży spadek napięcia Voc, dla ogniw odwróconych. Wydaje się, że najprawdopodobniejszą teorią starzenia się ogniw odwróconych jest przyspieszona degradacja warstwy aktywnej wyzwalana przez jedną z warstw selektywnie przewodzących.



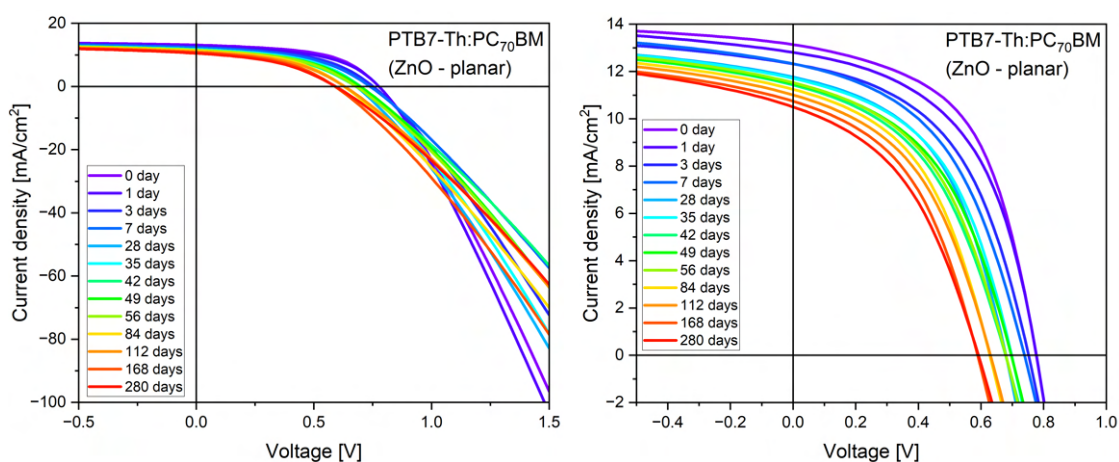
Rys. 4.5.4 Unormowane parametry elektryczne z 280, dnia pomiarowego dla ogniw z warstwą aktywną PTB7-Th:PC₇₀BM w konfiguracji odwróconej dla różnych warstw ETL (wraz z referencyjną próbką w konfiguracji prostej PEDOT:PSS)

W celu poznania prawdopodobnego mechanizmu degradacji ogniw odwróconych na rys. 4.5.4 wykreślono parametry elektryczne ogniw z 280 dnia pomiarowego dla próbek z różnymi warstwami ETL, unormowane do pierwszego dnia. Dla ogniw odwróconych widoczny jest duży spadek napięcia obwodu otwartego Voc do poziomu około 0,75 napięcia początkowego, w stosunku do ogniwa prostego z idealnie stabilnym napięciem. Wyjątek stanowiła tylko próba TiOx ze spadkiem tylko do 0,95 napięcia początkowego. Wskazuje to na degradację warstw selektywnie przewodzących, które mają wpływ na wielkość generowanego napięcia oraz spadek napięcia różni się pomiędzy próbkami ZnO i TiO_x. Dla wszystkich warstw ZnO spadek napięcia był podobny, natomiast dla próbki TiO_x znacząco mniejszy. Podczas degradacji warstwy ZnO może dochodzić do zwiększa się jej pracy wyjścia, co obniża napięcie. Bardzo duży wpływ na wydajność miał też spadek gęstości prądu Jsc, zdecydowanie wyższy dla ogniw odwróconych. Spadek fotoprądu była bardzo podobny dla wszystkich próbek ogniw odwróconych. Jego przyczyną była silny spadek oporu równoległego, całkowicie ten sam

przebieg jak dla prądu J_{sc} , który odbija się też idealnie na wykresie wydajności PCE. Ogniwa odwrócone miały też szybszy spadek współczynnika wypełnienia, jednak tutaj nie widać jednoznacznego trendu dla próbkami z różnymi warstwami ETL.



Rys. 4.5.5. Charakterystyki J-V na przestrzeni 285 dni dla ogniwa PTB7-Th:PC₇₀BM w konfiguracji prostej w warstwę HTL PEDOT:PSS

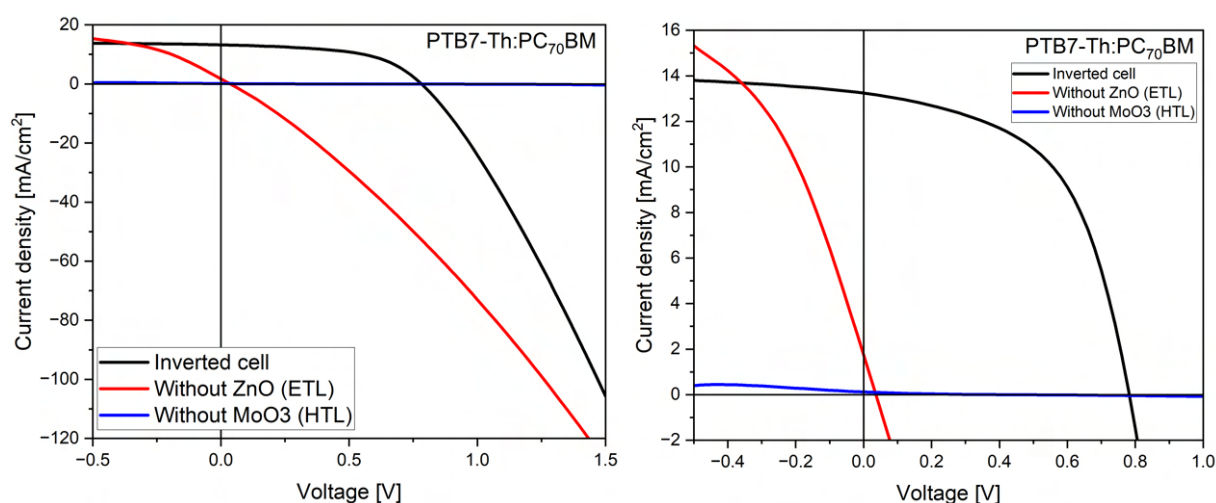


Rys. 4.5.6. Charakterystyki J-V na przestrzeni 280 dni dla ogniwa PTB7-Th:PC₇₀BM w konfiguracji odwróconej w warstwę ETL planarne ZnO

Na rysunkach 4.5.5 i 4.5.6 przedstawiono surowe charakterystyki J-V z pomiarów starzeniowych na przestrzeni 280 dni dla obu konfiguracji ogniw: prostej PEDOT:PSS i odwróconego ZnO (planar). Dla ogniwa w konfiguracji prostej widoczna jest prawie idealna stabilność obserwowana już w rozdziałach 4.1 i 4.3. Widoczny jest niezmiennie się napięci V_{oc} , natomiast delikatny spadek obserwowany jest dla prądu J_{sc} i współczynnika wypełnienia. Największa zmiana na charakterystyce J-V to przyrost oporów szeregowego (wyplaszczanie się charakterystyki w napięciach powyżej V_{oc}).

Dla ogniwa odwróconego widoczna jest silna degradacja. Obserwowano praktycznie równy zanik wszystkich parametrów ogniwa: napięcia V_{oc} , prądu J_{sc} i współczynnika

wypełnienia FF. Zanik napięcia V_{oc} nie był wcześniej obserwowany dla ogniw prostych PTB7-Th:PC70BM, nawet dla szybko degradującej się próbki niepoddanej wygrzewaniu warstwy aktywnej (rozdział 4.1). Potwierdza to teorię, że do za proces starzenia odpowiadała przede wszystkim degradacja warstw selektywnie przewodzących MoO_3 lub ZnO i wydaje się, że nie był to proces degradacji warstwy aktywnej. Mimo intensywnej degradacji dla ogniwa z ZnO wzrost oporu szeregowego nie był wysoki i zaszedł właściwe tylko raz, około 1 tygodnia, po czym pozostawał na stałym poziomie, co jest zupełnie innym zachowaniem niż w przypadku doczasowych temperatury wygrzewania warstwy aktywnej, czy zawartości akceptora BTP-4Cl-12, gdzie opór szeregowy rośnie nieustannie wraz z kolejnymi pomiarami.



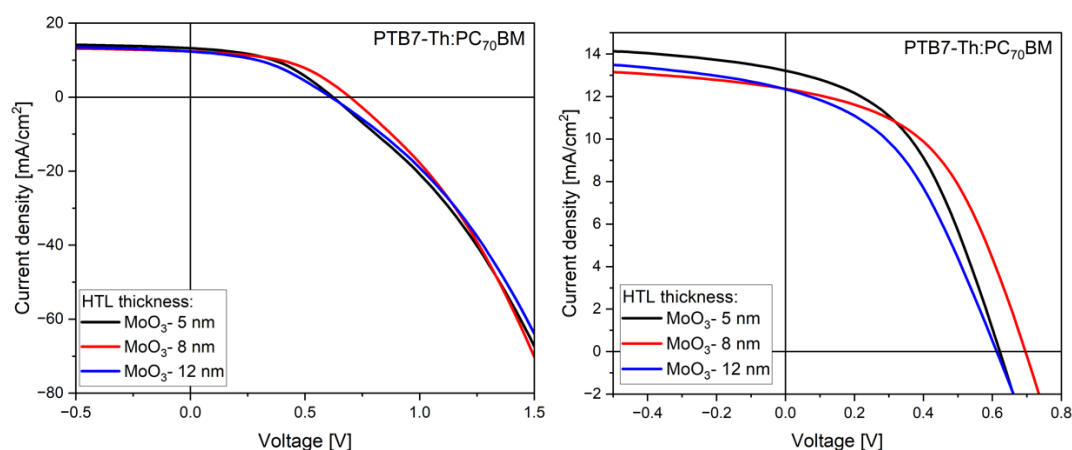
Rys. 4.5.7 Charakterystyki J-V ogniw PTB7-Th:PC₇₀BM w konfiguracji odwróconej bez warstwy ZnO ETL i bez warstwy MoO_3 HTL

Tabela 4.5.3 Parametry elektryczne ogniw PTB7-Th:PC₇₀BM w konfiguracji odwróconej bez warstwy ZnO ETL i bez warstwy MoO_3 HTL

Próbka	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	R_s [Ω*cm ²]	R_{sh} [Ω*cm ²]	PCE [%]	3 cells Av. PCE [%]	8 cells Av. PCE [%]
Inverted cel (ZnO)	0,783	13,2	53,8	5,71	507	5,571	5,518 ±0,050	4,817 ±0,716
No ZnO ETL	0,036	1,74	24,8	8,68	20,9	0,016	0,014 ±0,002	0,012 ±0,003
No MoO_3 HTL	0,432	0,120	14,4	1350	1640	0,0075	0,014 ±0,002	0,0059 ±0,0017

Wykonano dodatkowe badania ogniw odwróconych niezawierających jednej z warstw selektywnie przewodzących ZnO lub MoO_x , których wyniki umieszczono na rys. 4.5.7 i tabeli 4.5.3. Widoczne jest, że ogniwa odwrócone są znacznie bardziej wrażliwe na obecność obu warstw selektywnie przewodzących. Sama katoda Al podczas napalania tworzy przy powierzchni z warstwą aktywna cienką warstwę tlenku glinu, który pracuje jak warstwa przewodząca elektrony [M10]. Dla ogniw odwróconych sam brak warstwy ETL ZnO

powodował ogromny spadek sprawności ogniwa do 0,02%, głównie za sprawą prawie zerowego napięcia obwodu otwartego, mimo że ogniwo generowało minimalny fotoprąd i miało diodową charakterystykę J-V. Widać też, że próbka bez warstwy ETL miała bardzo niski opór równoległy, więc można założyć, że wartość oporu równoległego jest wyznacznikiem jakości działania warwy ETL (najwyższy opór równoległy zanotowano dla próbki ZnO (planar) z najwyższą wydajnością). Przy braku warstwy ETL najprawdopodobniej dochodziło rekombinacja z dziurami elektronów transportowanych do ITO. Dla próbki bez warstwy HTL MoO₃ widoczna jest jeszcze niższa sprawność 0,008%, co pokazuje, że warstwa MoO₃ jest bardziej niezbędna do poprawnej pracy ogniwa odwróconego. W tym przypadku niewidoczna była nawet poprawna diodowa charakterystyka J-V, opory wewnętrzne były bardzo wysokie i prawie równe sobie, co świadczy o liniowym przebiegu krzywej J-V. Próbką generował niskie napięcie około 0,4V, natomiast nie generowała żadnego fotoprądu.



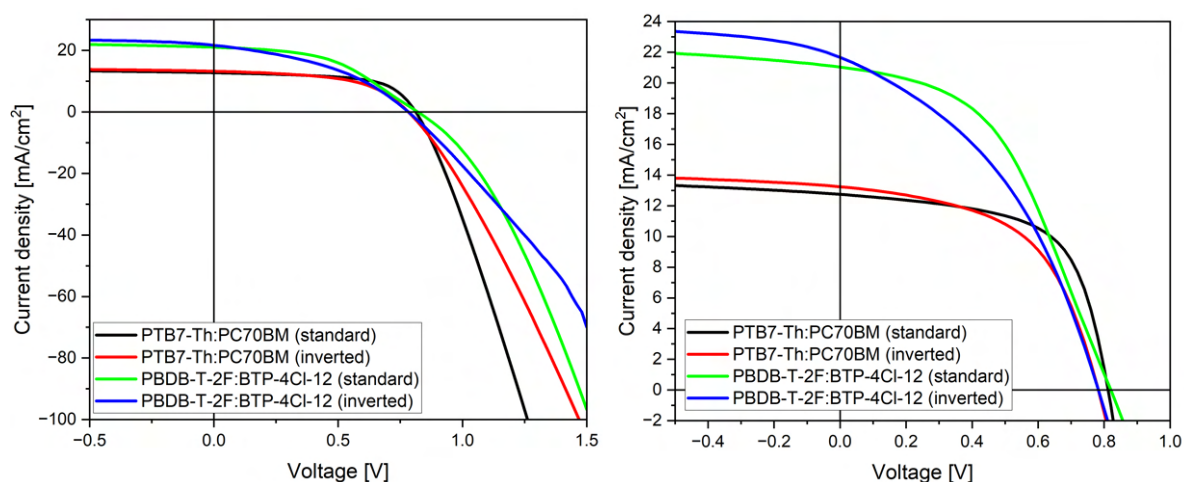
Rys. 4.5.8 Parametry elektryczne ogniw PTB7-Th:PC₇₀BM w konfiguracji odwróconej z różną grubością warstwy MoO₃ HTL

Tabela 4.5.4 Parametry elektryczne ogniw PTB7-Th:PC₇₀BM w konfiguracji odwróconej z różną grubością warstwy MoO₃ HTL

Próbka	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	R _s [Ω*cm ²]	R _{sh} [Ω*cm ²]	PCE [%]	3 cells Av. PCE [%]	8 cells Av. PCE [%]	16 cells (2 devices) Av. PCE [%]
MoO ₃ (5 nm)	0,622	13,2	44,5	9,39	288	3,657	3,605 ±0,037	3,417 ±0,164	3,285
MoO ₃ (8 nm)	0,696	12,4	47,2	8,19	350	4,058	4,009 ±0,044	3,880 ±0,121	3,204
MoO ₃ (12 nm)	0,613	12,3	41,5	9,68	218	3,135	3,068 ±0,053	2,938 ±0,116	2,814

Podczas badań ogniw odwróconych przebadano również wpływ grubości warstwy MoO₃, a wyniki zaprezentowano na rys. 4.5.8 i tabeli 4.5.4. Sprawdzone działanie 3 grubości warstw MoO₃: 5 nm, 8 nm i 12 nm. W tych badań wykonano po dwie próbki na każdą grubość, aby zmniejszyć rozrzut wyników i średnie wydajności z 2 ogniw (16 cells av. PCE) umieszczono

w ostatniej kolumnie tabeli 4.5.4. Najwyższe wyniki uzyskano dla pośredniej grubości 8 nm, głównie dzięki wyższemu napięciu Voc i niższym oporom wewnętrznym, które widoczne są też jako wyższy współczynnik wypełnienia. Dla najcieńszej próbki 5 nm maksymalna wydajność była niższa, natomiast pomiary średnie z dwóch próbek wykazały identyczne wyniki jak dla próbki 8 nm. Można założyć, że obie grubości 5 nm i 8 nm pracowały równie dobrze. Natomiast dla najgrubszej próbki 12 nm dobrze widoczne są już niższe parametry elektryczne, z czego najbardziej czytelny jest wzrost oporu szeregowego, wynikający ze wzrostu oporu grubszej warstwy MoO₃. Z tych badań wybrano 8 nm jako optymalną grubość warstwy MoO₃ i stosowano ją dla wszystkich próbek ogniw odwróconych, również omówionych powyżej.



Rys. 4.5.9 Parametry elektryczne ogniw w konfiguracji odwróconej z warstwą aktywną PTB7-Th:PC₇₀BM i PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12

Tabela 4.5.5 Parametry elektryczne ogniw w konfiguracji odwróconej z warstwą aktywną PTB7-Th:PC₇₀BM i PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12

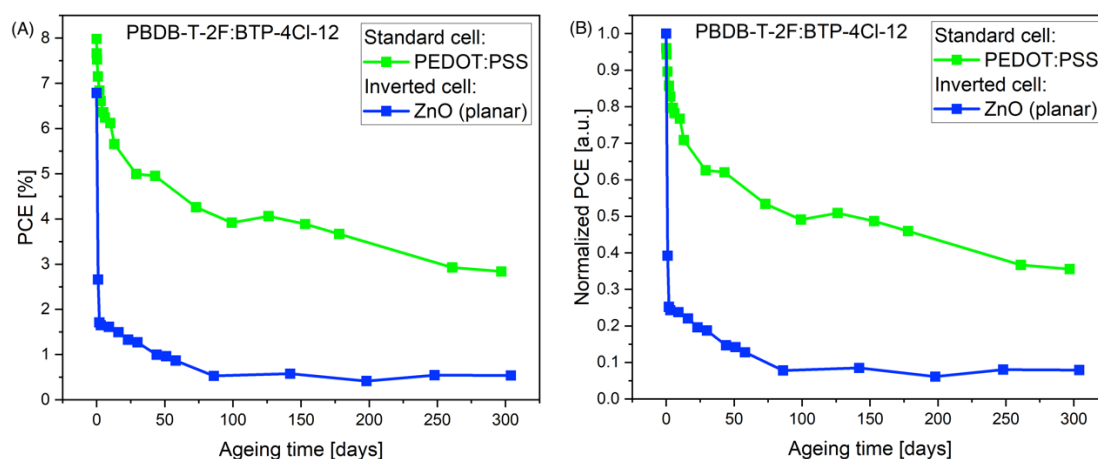
Próbka	Voc [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	R _s [Ω*cm ²]	R _{sh} [Ω*cm ²]	PCE [%]	3 cells Av. PCE [%]	8 cells Av. PCE [%]
Standard cell PTB7-Th:PC ₇₀ BM	0,812	12,7	61,8	3,60	632	6,390	6,336 ±0,045	6,011 ±0,330
Inverted cell PTB7-Th:PC ₇₀ BM	0,783	13,2	53,8	5,71	507	5,571	5,518 ±0,050	4,817 ±0,716
Simple cell PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12	0,820	21,0	46,3	5,03	345	7,980	7,919 ±0,055	7,171 ±0,608
Inverted cell PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12	0,783	21,7	40,0	9,95	110	6,785	6,541 ±0,235	5,839 ±0,703

Ostatnią częścią badań ogniw odwróconych była sprawdzenia wpływu zmiany konfiguracji ogniwa na odwróconą dla bardziej wydajnej, choć mniej stabilnej warstwy aktywnej PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 (rys. 4.5.9 i tabela 4.5.5). Stosowano już wyłącznie warstwę ETL w postaci ZnO (planar) i wyniki porównano z danymi dla ogniwa prostego PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 oraz ogniw PTB7-Th:PC₇₀BM w obu konfiguracjach. Najbardziej widoczny efektem jest

wyższy generowany fotoprąd J_{sc} dla ogniw opartych o warstwę aktywną PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12. Efekt omawiany był już w rozdziale 4.3 i wynika z poszerzonego spektrum absorpcji akceptora BTP-4Cl-12 w niskich energiach.

Dla ogniwa odwróconego z warstwą aktywną PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 ponownie widoczna jest niższa wydajność (6,8%), niż ogniwa w konfiguracji prostej (PCE 8,0%). Identycznie jak dla próbek PTB7-Th:PC₇₀BM dla ogniwa odwróconego zanotowano wyższy prąd J_{sc} , natomiast niższy współczynniki wypełnienia FF i napięcie obwodu otwartego Voc. Dla ogniw PTB7-Th:PC₇₀BM oraz PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 wzrost prądu J_{sc} wynosił odpowiednio o 4% i 6%, natomiast spadek współczynnika wypełnienia o 13% i 14%. Zmiany liczbowe parametrów elektrycznych są zbieżne i wskazują na wpływ warstw selektywnie przewodzących, których przewodnictwa lub prace wyjście są mniej optymalne, niż dla ogniw prostych. Podobną zależność można zaobserwować również dla napięć odvodu otwartego, które właściwie zależą tylko od typu ogniwa (proste lub odwrócone), a nie od zastosowanej warstwy aktywnej. Dla ogniw prostych napięcie było wyższe 0,81-0,82 V, natomiast dla ogniw odwróconych dokładne 0,73 V dla obu próbek. Potwierdza to, że napięcie obwodu otwartego zależy silnie od użytych warstw selektywnie przewodzących oraz zewnętrznych elektrod [M10]. Dla ogniw odwróconych niezależnie od użytej warstwy aktywnej obserwowano też podobny wzrost oporu szeregowego, na którego wpływają warstwy selektywnie przewodzące (warwa aktywna była ta samo pomiędzy dwoma konfiguracjami). Po pierwsze w ogniwach odwróconych warstwę selektywnie przewodzącą są dwie, co już zwiększa sumaryczny opór. Dodatkowo wydaje się, że których z warstw, najprawdopodobniej ZnO, ma większą oporność niż PEDOT:PSS w ogniwach prostych.

Badania pokazują, że z powodzeniem udało się wytworzyć ogniwach odwrócone o dwóch różnych warstwach aktywnych oraz że warstwy aktywne w sprawdzonej i zoptymalizowanej konfiguracji można dowolnie wymieniać. Jednakże, dla ogniwa odwróconych uzyskano około 13-15% niższe sprawności, w porównaniu do ogniw w konfiguracji prostej.



Rys. 4.5.10 Wykresy starzenia na powietrzu zaenkapsulowanych ogniw na przestrzeni 310 dni z warstwą aktywną PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 (porównanie konfiguracji prostej i odwróconej): A) wydajność PCE, B) unormowane PCE do pierwszego pomiaru

Tabela 4.5.6 Czasy degradacji T80 i T50 dla ogniw PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 (porównanie konfiguracji prostej i odwróconej)

Próbka	PEDOT:PSS	ZnO (planar)
T80 [dni]	4.6	0,3
T50 [dni]	130	0,8

Zaenkapsulowane ogniwa odwrócono PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 również poddano pomiarom starzeniowym na przestrzeni 310 dni, a przebieg degradacji porównano z wynikami dla ogniwa prostego. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 4.5.10 i tabela 4.5.6.

Ponownie dla ogniwa odwróconego obserwowano wyższe tempo degradacji. Dla ogniw z akceptorem BTP-4Cl-12 już wcześniej obserwowani przyspieszoną degradację (rozdział 4.1 i 4.3), najprawdopodobniej wywołaną reakcją BTP-4Cl-12 z powietrzem, pozostałym w ogniwie po procesie enkapsulacji na powietrzu. Referencyjne ogniwo PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 w konfiguracji prostej degradowało się w dwóch etapach, szybka degradacja w pierwszych 3 tygodnia do wartości około 0,8 wydajności początkowej, a następnie wolniejsza ale nadal postępująca degradacja gdzie po 300 dniach pozostało 0,35 wydajności początkowej. Wydaje się, że przez pierwsze 3 tygodnie intensywnej degradacji przereagowuje większość tlenu lub wody z powietrza, przez co tempo degradacji zwalnia. Czasy degradacji T80 i T50 wyniosły dla ogniwa prostego odpowiednio 4.6 dnia i 130 dni.

Dla ogniwa odwróconego obserwowano dużą silniejszą degradację w pierwszych dniach, która trwała zaledwie 2 dni, natomiast wydajność obniżyła się do 0,25 wydajności początkowej. Najprawdopodobniej składają się na nią dwa procesy. Pierwszy to degradacja BTP-4C-12 obserwowana też dla ogniw prostych, a druga to degradacja obserwowana

wcześniej dla ogniów odwróconych PTB7-Th:PC₇₀BM zapewne związana z degradacją którejs z warstw selektywnie przewodzących. Nałożenie tych dwóch procesów skutkuje tak szybką degradacją, natomiast nie pozwala to określić dokładnych zakresów czasowych, ponieważ procesy nakładają się na siebie. Po pierwszej szybkiej degradacji dla ogniwa odwróconego PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 widać spowolnienie degradacji. Tempo tego starzenia jest praktycznie identyczne jak dla drugiego procesu w ogniwie prostym PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 i wynika z dalszej degradacji BTP-4Cl-12 jednak dla już zredukowanej ilości substancji degradującej (tlen lub woda). Dla ogniwa odwróconego widoczny jest jeszcze trzeci etap rozpoczynający się około 80 dnia. Wydajność spada do poziomu około 0,05 wydajności początkowej i pozostaje stała już do 310 dnia pomiarowego. Najprawdopodobniej ogniwo jest już tak zdegradowane, szczególnie obniżany zostaje współczynnik wypełnienia do około 20%, co odpowiada liniowej charakterystyce i dalsza degradacja przy obecnych mechanizmach i w zmierzonych zakresach czasu nie jest już możliwa. Dla ogniwa odwróconego czas degradacji T80 wyniósł zalewnie 0,3 dnia co było 15 razy szybciej niż dla ogniwa prostego. Czas T50 natomiast to tylko 0,8 dnia, czyli ponad 2 rzędy wielkości szybciej niż dla konfiguracji prostej.

Podsumowując badania ogniów odwróconych. Dla obu warstw aktywnych PTB7-Th:PC₇₀BM i PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 udało się wytworzyć działające ogniwo odwrócone, jednak o około 15% niższej sprawności w porównaniu do ogniów prostych. Przebadano 4 warstwy ETL pod kątem wydajności i stabilności, gdzie najlepsze rezultaty uzyskano dla warstwy ZnO planarnej nakładanej spincoatingiem. Sprawdzono wpływ grubości warstwy HTL MoO₃ na działanie ogniów odwróconych, gdzie najwyższe sprawności uzyskiwano dla warstwy o grubości 8 nm. Pokazano również, że ogniwa odwrócone nie mogą pracować bez obu warstw selektywnie przewodzących. Na koniec przebadano degradację ogniów odwróconych w porównaniu do próbek w konfiguracji prostej. Dla obu warstw aktywnych degradacja zanotowano znacząco szybszą degradację niż dla ogniów w konfiguracji prostej. Dla ogniów PTB7-Th:PC₇₀BM czasy degradacji T50 były około o rząd wielkości krótsze, natomiast dla mniej stabilnych ogniów PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12 nawet o dwa rzędy wielkości krótsze.

5. Podsumowanie

W niniejszej pracy przedstawiono badania procesów fizycznych zachodzących w polimerowych ogniwach fotowoltaicznych. Badania prowadzone były dla wiele typów ogniw. Dla każdego typu należało znaleźć optymalne procedury wykonania ogniw, przeprowadzając analizę parametrów elektrycznych i optycznych. W procesie tym wykorzystane były techniki mikroskopowe, optyczne i elektryczne. Wiele uwagi poświęcono pomiarom starzeniowym ogniw, aby poznać mechanizmy degradacji oraz wydłużyć czas działania organicznych ogniw słonecznych. Do najważniejszych osiągnięć należy:

- 1) Udokumentowanie zależności między temperaturą wygrzewania warstwy aktywnej, a wydajnością i stabilnością ogniw. Pokazano, że dla niewygrzanej warstwy aktywnej wewnątrz pozostają resztki rozpuszczalnika silnie przyczyniające się do degradacji ogniw. Wykazano, że najbardziej optymalną temperaturą jest 90 - 110°C, uzyskując przy tym wydajności ogniw 5,0% i 8,0%, odpowiednio dla warstw aktywnych PTB7-Th:PC₇₀BM i PBDB-T-2F:BTP-4Cl-12. Dla wygrzanych ogniw PTB7-Th:PC₇₀BM zanotowano bardzo wysoką stabilność (przewidywane czasy degradacji T₈₀ = 7 lat i T₅₀ = 22 lata).
- 2) Wykonanie ogniw na bazie nowych indenowych pochodnych fullerenowych C₆₀ i C₇₀, stanowiących materiał akceptorowy zastępujący typowo stosowane pochodne fullerenów: PCBM. Przebadano szereg pochodnych różniących się długością bocznego łańcucha alifatycznego poprawiającego rozpuszczalność i separację faz donor:akceptor. Najwyższe wydajność 3,8% zmierzono dla pochodnych fullerenowych C₆₀-IPH i C₇₀-IPH, zawierające heksylowy łańcuch boczny. Dla pochodnej C₆₀-IIPH zanotowano wzrost napięcia obwodu otwartego o 30 meV z racji korzystniej położonego poziomu LUMO akceptora. W przypadku nowych indenowych pochodnych fullerenowych obserwowano taką samą stabilność, jak dla materiałów referencyjnych.
- 3) Uzyskano wzrost wydajności do 9,2% dla trójskładnikowej warstwy aktywnej PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM). W badaniach optymalizowano wzajemny stosunek wagowy materiałów, uzyskując najwyższe wyniki dla składu 1:(1:0,75). Zastosowanie dwóch różnych materiałów akceptorowych zaowocowało zwiększeniem generowanego fotoprądu dzięki znacznemu poszerzeniu zakresu spektralnego absorpcji promieniowania słonecznego. Zaobserwowano również silną zależność pomiędzy przyspieszoną degradacją ogniw, a zawartością niefullerenowego akceptora BTP-4Cl-12. Najprawdopodobniej niefullerenowy akceptor BTP-4Cl-12 wykazuje silną degradację przy kontakcie z niewielką ilością powietrza w stosunku do bardziej stabilnego fullerenowego akceptora PC₇₀BM.

- 4) Dla zoptymalizowanej trójskładnikowej warstwy aktywnej PBDB-T-2F:(BTP-4Cl-12:PC₇₀BM) wykonano badania wpływu dodatku do rozpuszczalnika na wydajność ogniów i ich stabilność. Wpływ na separację faz donor:akceptor zmierzono techniką XPS badając zawartość materiałów na obu powierzchniach warstwy aktywnej. Dla najlepiej pracującego dodatku CN, wykazano zwiększoną zawartość materiału akceptorowego na górnej powierzchni warstwy aktywnej, co przekłada się na zwiększenie wydajności ogniów. Dla najmniej wydajnego dodatku DIO zaobserwowano odwrotny rozkład. Dodatki do rozpuszczalników o wysokiej temperaturze parowania i niskiej prężności par nasyconych pozostają w warstwie aktywnej, a następnie destruktywnie reagują z półprzewodnikami organicznymi.
- 5) Wykonano ogniwa na bazie PTB7-Th:PC₇₀BM w konfiguracji odwróconej, badając różne materiały na warstwę przewodzącą elektrony (ETL). Najwyższą sprawność 5,6% ogniów z nowymi ETL osiągnięto dla planarnej warstwy ZnO nakładanej metodą chemiczną zol-żel. Przeprowadzono również badania wpływu grubości warstwy przewodzącej dziury MoO_x oraz pomiary starzeniowe ogniów odwróconych.

6. Wykaz publikacji autora rozprawy

W niniejszej rozprawie doktorskiej wykorzystano głównie badania przedstawione w publikacjach [M7], [M8], [M10], [M11] i [M13].

2018

[M1] A. Wincukiewicz, **W. Mech**, S. Grankowska, A. Wolos, A. Drabinska, T. Slupinski, K. P. Korona, M. Kaminska, "Radiative recombination and other processes related to excess charge carriers, decisive for efficient performance of electronic devices," *Lith. J. Phys.*, vol. 58, no. 1, 2018, doi: 10.3952/physics.v58i1.3651.

2019

[M2] **W. Mech**, J. Borysiuk, A. Wincukiewicz, R. Bożek, P. Trautman, M. Tokarczyk, M. Kamińska and K.P. Korona, "Influence of Active Layer Processing on Electrical Properties and Efficiency of Polymer-Fullerene Organic Solar Cells," *A. Phys. Pol. A*, vol. 136, no. 4, p. 579-585, 2019, doi: 10.12693/APhysPolA.136.579.

[M3] K. A. Bogdanowicz, B. Jewloszewicz, K. Dysz, W. Przybyl, A. Dylong, **W. Mech**, K. P. Korona, M. Skompska, A. Kaim, M. Kamińska, A. Iwan, "Electrochemical and optical studies of new symmetrical and unsymmetrical imines with thiazole and thiophene moieties," *Electrochim. Acta*, vol. 332, p. 135476, 2020, doi: j.electacta.2019.135476.

2020

[M4] G. Tchutchulashvili, K. P. Korona, **W. Mech**, S. Chusnutdinow, M. Sobanska, K. Klosek, Z. R. Zytikiewicz, W. Sadowski, "Hybrid P3HT: PCBM/GaN nanowire/Si cascade heterojunction for photovoltaic application," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 22, no. 4, p. 84, 2020, doi: 10.1007/s11051-020-04797-8.

[M5] G. Tchutchulashvili, S. Chusnutdinow, **W. Mech**, K.P. Korona, A. Reszka, M. Sobanska, Z.R. Zytikiewicz, W. Sadowski, "GaN Nanowire Array for Charge Transfer in Hybrid GaN/P3HT:PC71BM Photovoltaic Heterostructure Fabricated on Silicon," *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 21, 2020, doi: 10.3390/ma13214755.

[M6] B. Jewloszewicz, K. Bogdanowicz, W. Przybyl, K. Dysz, A. Dylong, A. Gonciarz, R. Pich, **W. Mech**, K. P. Korona, M. Kaminska, K. Zarębska, M. Skompska, P. Piotrowski, A. Ciesielski, A. Iwan, "A comprehensive optical and electrical study of unsymmetrical imine with four thiophene rings and their binary and ternary compositions with PTB7 and PC70BM towards organic photovoltaics," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 73, pp. 44958–44972, 2020, doi: 10.1039/D0RA08330E.

2021

[M7] E. Kwiatkowska, **W. Mech**, A. Wincukiewicz, K.P. Korona, K. Zarębska, M. Kamińska, M. Skompska, "Investigation of polyaniline doped with camphorsulfonic acid in chloroform solution as a hole transporting layer in PTB7: PCBM and perovskite-based solar cells," *Electrochim. Acta*, vol. 380, p. 138264, 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.138264.

[M8] P. Piotrowski, **W. Mech**, K. Zarębska, M. Krajewski, K.P. Korona, M. Kamińska, M. Skompska, A. Kaim, "Mono- and Di-Pyrene [60]Fullerene and [70]Fullerene Derivatives as Potential Components for Photovoltaic Devices," *Molecules*, vol. 26, no. 6, 2021, doi: 10.3390/molecules26061561.

2022

[M9] I. Kulszewicz-Bajer, R. Nowakowski, M. Zagórska, A. Maranda-Niedbała, **W. Mech**, Z. Wróbel, J. Drapała, I. Wielgus, K.P. Korona, "Copolymers Containing 1-Methyl-2-phenyl-imidazole Moieties as Permanent Dipole Generating Units: Synthesis, Spectroscopic, Electrochemical, and Photovoltaic Properties," *Molecules*, vol. 27, no. 3, 2022, doi: 10.3390/molecules27030915.

[M10] **W. Mech**, M. Kamińska, K.P. Korona, "Influence of Cathode Materials on the Efficiency of PTB7:PC70BM Bulk Heterojunction Solar Cells," *Phys. status solidi*, vol. 219, no. 22, p. 2200306, Nov. 2022, doi: 10.1002/pssa.202200306.

[M11] **W. Mech**, P. Piotrowski, K. Zarębska, K.P. Korona, M. Kaminska, M. Skompska, A. Kaim, "The Impact of the Presence of Aromatic Rings in the Substituent on the Performance of C60/C70 Fullerene-Based Acceptor Materials in Photovoltaic Cells," *J. Electron. Mater.*, 2022, doi: 10.1007/s11664-022-09929-5.

[M12] M. Krajewski, P. Piotrowski, **W. Mech**, K.P. Korona, J. Wojtkiewicz, M. Pilch, A. Kaim, A. Drabińska, and M. Kamińska, "Optical Properties and Light-Induced Charge Transfer in Selected Aromatic C60 Fullerene Derivatives and in Their Bulk Heterojunctions with Poly(3-Hexylthiophene)," *Materials*, vol. 15, no. 19, 2022, doi: 10.3390/ma15196908.

2024

[M13] P. Piotrowski, **W. Mech**, A. Kaim, R. Bożek, M. Kamińska, and K. P. Korona, "Impact of the aliphatic side chain length on photovoltaic properties of fullerenes functionalized with 3-(1-indenyl)propionic acid esters," *New J. Chem.*, vol. 48, pp. 4735-4748, 2024, doi: 10.1039/D3NJ05428D.

W przygotowaniu są kolejne publikacje oparte o materiał przedstawiony w rozprawie doktorskiej:

[M14] Wojciech Mech, Jacek Jasiński, Maria Kamińska, Krzysztof P. Korona "Distribution of donor and acceptors materials in ternary bulk heterojunction"

7. Literatura

- [1] M. Waclawek and T. Rodziejewicz, *Ogniwa Słoneczne. Wpływ środowiska naturalnego na ich pracę*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2011.
- [2] “NREL solar spectra data.” <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>.
- [3] S. Gorjian and H. Ebadi, “Chapter 1 - Introduction,” in *Photovoltaic Solar Energy Conversion*, S. Gorjian and A. Shukla, Eds., Academic Press, 2020, pp. 1–26.
- [4] S. C. Bhatia, “Chapter 2 - Solar radiations,” in *Advanced Renewable Energy Systems*, Woodhead Publishing India, 2014, pp. 32–67.
- [5] R. Daxini and Y. Wu, “Review of methods to account for the solar spectral influence on photovoltaic device performance,” *Energy*, vol. 286, p. 129461, 2024.
- [6] M. Orosz and R. Dickes, “Chapter 16 - Solar thermal powered Organic Rankine Cycles,” in *Organic Rankine Cycle (ORC) Power Systems: Technologies and Applications*, Woodhead Publishing, 2016, pp. 569–612.
- [7] P. K. Nayak *et al.*, “Photovoltaic efficiency limits and material disorder,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 6022–6039, 2012.
- [8] V. Malgras *et al.*, “Understanding chemically processed solar cells based on quantum dots,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 18, 2017.
- [9] A. Ivaturi and H. Upadhyaya, “13 - Upconversion and Downconversion Processes for Photovoltaics,” in *A Comprehensive Guide to Solar Energy Systems*, T. M. Letcher and V. Fthenakis, Eds., Academic Press, 2018, pp. 279–298.
- [10] M. B. de la Mora *et al.*, “Materials for downconversion in solar cells: Perspectives and challenges,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 165, pp. 59–71, 2017.
- [11] N. Yao *et al.*, “Solution-Processed Highly Efficient Semitransparent Organic Solar Cells with Low Donor Contents,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 4, no. 12, pp. 14335–14341, 2021.
- [12] “NREL solar cells record efficiency data.” <https://www.nrel.gov/pv/module-efficiency.html>.
- [13] J. Fu *et al.*, “19.31% binary organic solar cell and low non-radiative recombination enabled by non-monotonic intermediate state transition,” *Nat. Commun.*, vol. 14, no. 1, p. 1760, 2023.
- [14] P. Cheng *et al.*, “Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors,” *Nat. Photonics*, vol. 12, no. 3, pp. 131–142, 2018.
- [15] Y. Bai *et al.*, “Geometry design of tethered small-molecule acceptor enables highly stable and efficient polymer solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 14, no. 1, p. 2926, 2023.
- [16] J. J. Rech *et al.*, “Designing Simple Conjugated Polymers for Scalable and Efficient Organic Solar Cells,” *ChemSusChem*, vol. 14, no. 17, pp. 3561–3568, 2021.
- [17] H. Lauritzen *et al.*, “Industrialisation of polymer solar cells. Phase 2: Consolidation,” DTU Energy Conversion, 2013.
- [18] M. Riede, D. Spoltore, and K. Leo, “Organic Solar Cells—The Path to Commercial Success,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, no. 1, p. 2002653, 2021.
- [19] N. Espinosa *et al.*, “Solar cells with one-day energy payback for the factories of the future,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 5117–5132, 2012.
- [20] F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan, and J. Alstrup, “A Roll-to-Roll Process to Flexible Polymer Solar Cells: Model Studies, Manufacture and Operational Stability Studies,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, p. 5442, 2009.

- [21] A. Armin *et al.*, “A History and Perspective of Non-Fullerene Electron Acceptors for Organic Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, no. 15, p. 2003570, 2021.
- [22] E. M. Speller *et al.*, “From fullerene acceptors to non-fullerene acceptors: prospects and challenges in the stability of organic solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 41, pp. 23361–23377, 2019.
- [23] L. Meng *et al.*, “Organic and solution-processed tandem solar cells with 17,3% efficiency,” *Science*, vol. 361, no. 6407, pp. 1094–1098, 2018.
- [24] Y. Li *et al.*, “Lifetime over 10000 hours for organic solar cells with Ir/IrO_x electron-transporting layer,” *Nat. Commun.*, vol. 14, no. 1, p. 1241, 2023.
- [25] R. Sun *et al.*, “18,2%-efficient ternary all-polymer organic solar cells with improved stability enabled by a chlorinated guest polymer acceptor,” *Joule*, vol. 7, no. 1, pp. 221–237, 2023.
- [26] M. Choi *et al.*, “Non-halogenated and non-volatile solid additive for improving the efficiency and stability of organic solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 12, no. 15, pp. 8963–8971, 2024.
- [27] X. Xu *et al.*, “Interface-enhanced organic solar cells with extrapolated T80 lifetimes of over 20 years,” *Sci. Bull.*, vol. 65, no. 3, pp. 208–216, 2020.
- [28] J. Cheng *et al.*, “Device engineering of non-fullerene organic photovoltaics with extrapolated operational T80 lifetime over 45,000 h in air,” *Joule*, 2024.
- [29] N. Chander *et al.*, “Stability and Reliability of PTB7:PC71BM and PTB7:PC61BM Inverted Organic Solar Cells: A Comparative Study,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 9, no. 1, pp. 183–193, 2019.
- [30] J. Wang *et al.*, “Tandem organic solar cells with 20,6% efficiency enabled by reduced voltage losses,” *Natl. Sci. Rev.*, vol. 10, no. 6, p. nwad085, 2023.
- [31] Z. Zheng *et al.*, “Tandem Organic Solar Cell with 20,2% Efficiency,” *Joule*, vol. 6, no. 1, pp. 171–184, 2022.
- [32] W. Tress, *Organic Solar Cells - Theory, Experiment, and Device Simulation*. Springer Cham, 2014.
- [33] H. Park *et al.*, “Novel Polymer-Based Organic/c-Si Monolithic Tandem Solar Cell: Enhanced Efficiency using Interlayer and Transparent Top Electrode Engineering,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 42, no. 17, p. 2100305, 2021.
- [34] S. A. Hardinger, “Illustrated Glossary of Organic Chemistry, University of California, USA.” <http://www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/IGOC.html>.
- [35] D. Alberga *et al.*, “Morphological and charge transport properties of amorphous and crystalline P3HT and PBTTT: insights from theory,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 28, pp. 18742–18750, 2015.
- [36] F. Gajdos *et al.*, “On the Inapplicability of Electron-Hopping Models for the Organic Semiconductor Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester (PCBM),” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 6, pp. 1012–1017, 2013.
- [37] Y. Olivier *et al.*, “Charge Hopping in Organic Semiconductors: Influence of Molecular Parameters on Macroscopic Mobilities in Model One-Dimensional Stacks,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, no. 19, pp. 6356–6364, 2006.
- [38] “Organic Semiconductors, Cavendish Laboratory, University of Cambridge, United Kingdom.” <https://www.oe.phy.cam.ac.uk/research/materials/osemiconductors>.
- [39] “Chapter 13: Spectroscopy, Department of Chemistry, University of Calgary, Canada.” <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey5th/Ch13/ch13-uvvis.html>.
- [40] G. G. Macfarlane *et al.*, “Exciton and phonon effects in the absorption spectra of germanium and silicon,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 8, pp. 388–392, 1959.
- [41] G. W. Luckey, *Introduction to Solid State Physics*, vol. 79, no. 12. Wiley, 1957.

- [42] B. P. Rand and H. Richter, *Organic solar cells: fundamentals, devices, and upscaling*. New York: Jenny Stanford Publishing, 2014.
- [43] G.-J. A. H. Wetzelaer *et al.*, “Bimolecular and Trap-Assisted Recombination in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells,” *Apr.* 23, 2014.
- [44] X.-Y. Zhu, Q. Yang, and M. Muntwiler, “Charge-Transfer Excitons at Organic Semiconductor Surfaces and Interfaces,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 11, pp. 1779–1787, 2009.
- [45] S.-U.-Z. Khan *et al.*, “Nonradiative Recombination via Charge-Transfer-Exciton to Polaron Energy Transfer Limits Photocurrent in Organic Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 12, no. 19, p. 2200551, 2022.
- [46] H. Wang *et al.*, “Exciton diffusion and charge transfer dynamics in nano phase-separated P3HT/PCBM blend films,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 5, pp. 2280–2285, 2011.
- [47] L. Krückemeier *et al.*, “Developing design criteria for organic solar cells using well-absorbing non-fullerene acceptors,” *Commun. Phys.*, vol. 1, no. 1, p. 27, 2018.
- [48] M. Wiehe *et al.*, “Development of a Tabletop Setup for the Transient Current Technique Using Two-Photon Absorption in Silicon Particle Detectors,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 68, no. 2, pp. 220–228, 2021.
- [49] M. I. Hossain *et al.*, “Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells: From Detailed Balance Limit Calculations to Photon Management,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 11, no. 1, p. 58, 2019.
- [50] C. Wang *et al.*, “High Dielectric Constant Semiconducting Poly(3-alkylthiophene)s from Side Chain Modification with Polar Sulfinyl and Sulfonyl Groups,” *Macromolecules*, vol. 51, no. 22, pp. 9368–9381, 2018.
- [51] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*. PWN, 1998.
- [52] F. Zhao *et al.*, “Low-cost materials for organic solar cells,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 9, no. 43, pp. 15395–15406, 2021.
- [53] J. Guo and J. Min, “A Cost Analysis of Fully Solution-Processed ITO-Free Organic Solar Modules,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 3, p. 1802521, 2019.
- [54] W. Yang *et al.*, “Balancing the efficiency, stability, and cost potential for organic solar cells via a new figure of merit,” *Joule*, vol. 5, no. 5, pp. 1209–1230, 2021.
- [55] M. A. Ansari, G. Ciampi, and S. Sibilio, “Novel Materials for Semi-Transparent Organic Solar Cells,” 2024.
- [56] Y. Li *et al.*, “Recent Progress in Organic Solar Cells: A Review on Materials from Acceptor to Donor,” 2022.
- [57] V. V. Sharma *et al.*, “Recent advances in polymeric and small molecule donor materials for Y6 based organic solar cells,” *Next Energy*, vol. 2, p. 100086, 2024.
- [58] H. Tian *et al.*, “Critical Progress of Polymer Solar Cells with a Power Conversion Efficiency over 18%,” *Energies*, vol. 16, no. 11, 2023.
- [59] Y. Huang *et al.*, “Tandem organic solar cells with 18.67% efficiency via careful subcell design and selection,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, no. 20, pp. 11238–11245, 2022.
- [60] K. Zhang *et al.*, “Toward Efficient Tandem Organic Solar Cells: From Materials to Device Engineering,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 36, pp. 39937–39947, 2020.
- [61] L. Lan *et al.*, “High-Performance Polymer Solar Cells Based on a Wide-Bandgap Polymer Containing Pyrrolo[3,4-f]benzotriazole-5,7-dione with a Power Conversion Efficiency of 8.63%,” *Adv. Sci.*, vol. 3,

- no. 9, p. 1600032, 2016.
- [62] J. Yao *et al.*, “Cathode engineering with perylene-diimide interlayer enabling over 17% efficiency single-junction organic solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, p. 2726, 2020,
 - [63] A. Nardes, “On the conductivity of PEDOT:PSS thin films,” 2007, <https://doi.org/10.6100/IR631615>.
 - [64] T. Stöcker, A. Köhler, and R. Moos, “Why does the electrical conductivity in PEDOT:PSS decrease with PSS content? A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 50, no. 14, pp. 976–983, 2012.
 - [65] B. J. Worfolk *et al.*, “Ultrahigh electrical conductivity in solution-sheared polymeric transparent films,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 112, no. 46, pp. 14138–14143, 2015.
 - [66] S. Nie *et al.*, “Progress in Synthesis of Conductive Polymer Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene),” *Front. Chem.*, vol. 9, 2021.
 - [67] S. Nie *et al.*, “High Conductivity, Semiconducting, and Metallic PEDOT:PSS Electrode for All-Plastic Solar Cells,” 2023.
 - [68] M. N. Gueye *et al.*, “Structure and Dopant Engineering in PEDOT Thin Films: Practical Tools for a Dramatic Conductivity Enhancement,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 10, pp. 3462–3468, 2016.
 - [69] H. Shi *et al.*, “Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS: A Review,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 1, no. 4, p. 1500017, 2015.
 - [70] E. Hosseini, V. Ozhukil Kollath, and K. Karan, “The key mechanism of conductivity in PEDOT:PSS thin films exposed by anomalous conduction behaviour upon solvent-doping and sulfuric acid post-treatment,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 12, pp. 3982–3990, 2020,
 - [71] N. A. Shahrim *et al.*, “Mechanisms for doped PEDOT:PSS electrical conductivity improvement,” *Mater. Adv.*, vol. 2, no. 22, pp. 7118–7138, 2021.
 - [72] J. W. Jung, J. U. Lee, and W. H. Jo, “High-Efficiency Polymer Solar Cells with Water-Soluble and Self-Doped Conducting Polyaniline Graft Copolymer as Hole Transport Layer,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 1, pp. 633–637, 2010,
 - [73] B. Ecker *et al.*, “Degradation Effects Related to the Hole Transport Layer in Organic Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 14, pp. 2705–2711, 2011.
 - [74] T. H. Lim, K. W. Oh, and S. H. Kim, “Effect of self-assembly supramolecules on the electrical properties of polyaniline based hole transport layer,” *Synth. Met.*, vol. 162, no. 3, pp. 268–275, 2012.
 - [75] K. Lee *et al.*, “Efficient and moisture-resistant hole transport layer for inverted perovskite solar cells using solution-processed polyaniline,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 23, pp. 6250–6256, 2018.
 - [76] J. Müllerová *et al.*, “Optical absorption study of P3HT:PCBM blend photo-oxidation for bulk heterojunction solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 134, pp. 294–301, 2016.
 - [77] V. Chaudhary *et al.*, “Self-assembled H-aggregation induced high performance poly (3-hexylthiophene) Schottky diode,” *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 22, p. 225501, 2017.
 - [78] B. Tang *et al.*, “Restricting the liquid–liquid phase separation of PTB7-Th:PF12TBT:PC71BM by enhanced PTB7-Th solution aggregation to optimize the interpenetrating network,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 29, pp. 17913–17922, 2017.
 - [79] Z. Fu *et al.*, “A new simple volatile solid additive triggers morphological optimization and performance stabilization in polymer solar cells,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 6, no. 9, pp. 2191–2197, 2022.
 - [80] C.-W. Liang, W.-F. Su, and L. Wang, “Enhancing the photocurrent in poly(3-hexylthiophene)/[6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester bulk heterojunction solar cells by using poly(3-hexylthiophene) as a

- buffer layer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 13, p. 133303, 2009.
- [81] X. Fan *et al.*, “Rapid phase segregation of P3HT:PCBM composites by thermal annealing for high-performance bulk-heterojunction solar cells,” *Appl. Phys. A*, vol. 105, no. 4, pp. 1003–1009, 2011.
 - [82] D. Chi *et al.*, “High efficiency P3HT:PCBM solar cells with an inserted PCBM layer,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 22, pp. 4383–4387, 2014.
 - [83] F. Liu *et al.*, “Understanding the Morphology of PTB7:PCBM Blends in Organic Photovoltaics,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 5, p. 1301377, 2014.
 - [84] L. Janasz *et al.*, “Improved charge carrier transport in ultrathin poly(3-hexylthiophene) films via solution aggregation,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 48, pp. 11488–11498, 2016.
 - [85] A. Bagui and S. S. K. Iyer, “Increase in hole mobility in poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl) films annealed under electric field during the solvent drying step,” *Org. Electron.*, vol. 15, no. 7, pp. 1387–1395, 2014.
 - [86] A. N. M. Alahmadi, “Design of an Efficient PTB7:PC70BM-Based Polymer Solar Cell for 8% Efficiency,” 2022.
 - [87] N. Sharma, S. K. Gupta, and C. M. Singh Negi, “Influence of active layer thickness on photovoltaic performance of PTB7:PC70BM bulk heterojunction solar cell,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 135, p. 106278, 2019.
 - [88] T. Kabori and T. Fukuda, “Effect of optical intensity distribution on device performances of PTB7-Th:PC71BM-based organic photovoltaic cells,” *Org. Electron.*, vol. 51, pp. 76–85, 2017.
 - [89] L. Zhao *et al.*, “Two effects of 1,8-diiodooctane on PTB7-Th:PC71BM polymer solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 34, pp. 188–192, 2016.
 - [90] J. Sun *et al.*, “High performance non-fullerene polymer solar cells based on PTB7-Th as the electron donor with 10,42% efficiency,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 6, pp. 2549–2554, 2018.
 - [91] W. Zhang *et al.*, “With PBDB-T as the Donor, the PCE of Non-Fullerene Organic Solar Cells Based on Small Molecule INTIC Increased by 52,4%,” 2020,
 - [92] J. Yuan *et al.*, “Single-Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core,” *Joule*, vol. 3, no. 4, pp. 1140–1151, 2019.
 - [93] R. Yu, G. Wu, and Z. Tan, “Realization of high performance for PM6:Y6 based organic photovoltaic cells,” *J. Energy Chem.*, vol. 61, pp. 29–46, 2021.
 - [94] S. Shoaee *et al.*, “What We have Learnt from PM6:Y6,” *Adv. Mater.*, vol. 36, no. 2302005, 2023.
 - [95] Q. Guo *et al.*, “Recent advances in PM6:Y6-based organic solar cells,” *Mater. Chem. Front.*, vol. 5, no. 8, pp. 3257–3280, 2021.
 - [96] N. Yao *et al.*, “Efficient Charge Transport Enables High Efficiency in Dilute Donor Organic Solar Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 12, no. 20, pp. 5039–5044, 2021.
 - [97] M. Peters *et al.*, “Electro - optical simulation of diffraction in solar cells,” *Opt. Express*, vol. 18, no. S4, pp. A584–A593, 2010,
 - [98] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.
 - [99] S. Rühle, “Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 130, pp. 139–147, 2016.
 - [100] C. A. Nelson, N. R. Monahan, and X.-Y. Zhu, “Exceeding the Shockley–Queisser limit in solar energy conversion,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 12, pp. 3508–3519, 2013.
 - [101] A. R. Zanatta, “The Shockley–Queisser limit and the conversion efficiency of silicon-based solar cells,”

Results Opt., vol. 9, p. 100320, 2022.

- [102] N. Mendil *et al.*, “Disorder effect on carrier mobility in Fullerene organic semiconductor,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 647, no. 1, p. 12057, 2015.
- [103] R. S. Ruoff *et al.*, “Solubility of fullerene (C60) in a variety of solvents,” *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 13, pp. 3379–3383, 1993.
- [104] C. Liu *et al.*, “Terpinolene processed PTB7:PC71BM blend film for polymer solar cells: a non-aromatic and non-chlorinated solvent predicted by Hansen solubility parameters,” *Synth. Met.*, vol. 242, pp. 17–22, 2018.
- [105] G.-J. A. H. Wetzelaer and P. W. M. Blom, “Electron and hole transport in solution-processed fullerenes,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 9, no. 45, pp. 16068–16077, 2021.
- [106] V. D. Mihailetschi *et al.*, “Electron Transport in a Methanofullerene,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, no. 1, pp. 43–46, 2003.
- [107] E. von Hauff, V. Dyakonov, and J. Parisi, “Study of field effect mobility in PCBM films and P3HT:PCBM blends,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 87, no. 1, pp. 149–156, 2005.
- [108] G.-S. Chen *et al.*, “Performance improvement of perovskite solar cells using electron and hole transport layers,” *Sol. Energy*, vol. 174, pp. 897–900, 2018.
- [109] A. Armin *et al.*, “On the unipolarity of charge transport in methanofullerene diodes,” *npj Flex. Electron.*, vol. 1, no. 1, p. 13, 2017.
- [110] T. D. Anthopoulos *et al.*, “Organic complementary-like inverters employing methanofullerene-based ambipolar field-effect transistors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 18, pp. 4205–4207, 2004.
- [111] J.-H. Huang *et al.*, “The investigation of donor-acceptor compatibility in bulk-heterojunction polymer systems,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 4, p. 43304, 2013.
- [112] L. Gil-Escrig *et al.*, “Fullerene imposed high open-circuit voltage in efficient perovskite based solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 10, pp. 3667–3672, 2016.
- [113] S. Pfuetzner *et al.*, “Improved bulk heterojunction organic solar cells employing C70 fullerenes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 22, p. 223307, 2009.
- [114] C.-F. Su *et al.*, “Temperature dependence of optical bandgap in C60 polycrystalline films,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 17, pp. 3761–3765, 2010,
- [115] F. Bencheikh Aboura *et al.*, “Ellipsometric study of the optical transitions of PC60BM and PC70BM thin films,” *Chem. Phys.*, vol. 450–451, pp. 102–108, 2015.
- [116] S. Zhong *et al.*, “Review on Y6-Based Semiconductor Materials and Their Future Development via Machine Learning,” 2022.
- [117] Y. Xiang *et al.*, “Enhanced Photovoltaic Properties of Y6 Derivatives with Asymmetric Terminal Groups: A Theoretical Insight,” 2023.
- [118] J. Hou *et al.*, “Organic solar cells based on non-fullerene acceptors,” *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 2, pp. 119–128, 2018.
- [119] Z. Yin *et al.*, “Efficient PTB7-Th:Y6:PC71BM ternary organic solar cell with superior stability processed by chloroform,” *Org. Electron.*, vol. 99, p. 106308, 2021.
- [120] S. Revuelta and E. Cánovas, “Exciton formation dynamics at the SiO₂/Si interface,” *Commun. Mater.*, vol. 4, no. 1, p. 97, 2023.
- [121] R. Corkish, D. S. -P. Chan, and M. A. Green, “Excitons in silicon diodes and solar cells: A three-particle theory,” *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 1, pp. 195–203, 1996.

- [122] C. O. Diarra *et al.*, “Exciton diffusion in poly(3-hexylthiophene) by first-principles molecular dynamics,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 25, no. 22, pp. 15539–15546, 2023.
- [123] A. Classen *et al.*, “The role of exciton lifetime for charge generation in organic solar cells at negligible energy-level offsets,” *Nat. Energy*, vol. 5, no. 9, pp. 711–719, 2020,
- [124] O. V Mikhnenko *et al.*, “Exciton diffusion length in narrow bandgap polymers,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 5, pp. 6960–6965, 2012.
- [125] G. Xu *et al.*, “Universal description of exciton diffusion length in organic photovoltaic cell,” *Org. Electron.*, vol. 23, pp. 53–56, 2015.
- [126] P. Urbánek *et al.*, “An experimental and theoretical study of the structural ordering of the PTB7 polymer at a mesoscopic scale,” *Polymer (Guildf)*, vol. 169, pp. 243–254, 2019.
- [127] H. Utzat *et al.*, “Charge Separation in Intermixed Polymer:PC70BM Photovoltaic Blends: Correlating Structural and Photophysical Length Scales as a Function of Blend Composition,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 18, pp. 9790–9801, 2017.
- [128] S. D. Dimitrov *et al.*, “Efficient Charge Photogeneration by the Dissociation of PC70BM Excitons in Polymer/Fullerene Solar Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 140–144, 2012.
- [129] Z. Zhang *et al.*, “Single photovoltaic material solar cells with enhanced exciton dissociation and extended electron diffusion,” *Cell Reports Phys. Sci.*, vol. 3, no. 6, p. 100895, 2022.
- [130] G. Lo Gerfo M. *et al.*, “Spatiotemporal Mapping Uncouples Exciton Diffusion from Singlet–Singlet Annihilation in the Electron Acceptor Y6,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 14, no. 7, pp. 1999–2005, 2023.
- [131] C. W. Tang, “Two-layer organic photovoltaic cell,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, 1986.
- [132] J. J. M. Halls *et al.*, “Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 22, pp. 3120–3122, 1996.
- [133] J. J. M. Halls and R. H. Friend, “The photovoltaic effect in a poly(p-phenylenevinylene)/perylene heterojunction,” *Synth. Met.*, vol. 85, no. 1, pp. 1307–1308, 1997.
- [134] L. Song *et al.*, “Composition–Morphology Correlation in PTB7-Th/PC71BM Blend Films for Organic Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 3, pp. 3125–3135, 2019.
- [135] W.-L. Xu *et al.*, “Homogeneous phase separation in polymer:fullerene bulk heterojunction organic solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 25, pp. 266–274, 2015.
- [136] Z. Abbas *et al.*, “Optimized vertical phase separation via systematic Y6 inner side-chain modulation for non-halogen solvent processed inverted organic solar cells,” *Nano Energy*, vol. 101, p. 107574, 2022.
- [137] L. Wieland *et al.*, “Ternary PM6:Y6 Solar Cells with Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Small Sci.*, vol. 3, no. 2, p. 2200079, 2023.
- [138] E. S. Radchenko *et al.*, “Impact of the solubility of organic semiconductors for solution-processable electronics on the structure formation: a real-time study of morphology and electrical properties,” *Soft Matter*, vol. 14, no. 13, pp. 2560–2566, 2018.
- [139] J. S. Moon *et al.*, “Spontaneous Formation of Bulk Heterojunction Nanostructures: Multiple Routes to Equivalent Morphologies,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 3, pp. 1036–1039, 2011.
- [140] S. Zhang *et al.*, “Side Chain Selection for Designing Highly Efficient Photovoltaic Polymers with 2D-Conjugated Structure,” *Macromolecules*, vol. 47, no. 14, pp. 4653–4659, 2014.
- [141] R. Sharma *et al.*, “Photo-physics of PTB7, PCBM and ICBA based ternary solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 34, pp. 111–117, 2016.
- [142] Z. Hu *et al.*, “Highly efficient organic photovoltaic devices using F-doped SnO₂ anodes,” *Appl. Phys.*

- Lett.*, vol. 98, no. 12, p. 123302, 2011.
- [143] W. Cao *et al.*, “Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a review,” *J. Photonics Energy*, vol. 4, no. 1, p. 40990, 2014.
 - [144] Y. Ren *et al.*, “The key of ITO films with high transparency and conductivity: Grain size and surface chemical composition,” *J. Alloys Compd.*, vol. 893, p. 162304, 2022.
 - [145] N. Hong *et al.*, “Effect of aggregation behavior and phenolic hydroxyl group content on the performance of lignosulfonate doped PEDOT as a hole extraction layer in polymer solar cells,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 110, pp. 90913–90921, 2015.
 - [146] W. Zhang *et al.*, “Isopropanol-treated PEDOT:PSS as electron transport layer in polymer solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 15, no. 12, pp. 3445–3451, 2014.
 - [147] G. Yu *et al.*, “Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions,” *Science (80-.)*, vol. 270, no. 5243, pp. 1789–1791, 1995.
 - [148] H. Spanggaard and F. C. Krebs, “A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 83, no. 2, pp. 125–146, 2004.
 - [149] Z. He *et al.*, “Enhanced Power-Conversion Efficiency in Polymer Solar Cells Using an Inverted Device Structure,” *Nat. Photonics*, vol. 6, p. 591, 2012.
 - [150] G. Sherafatipour *et al.*, “Degradation pathways in standard and inverted DBP-C70 based organic solar cells,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 4024, 2019.
 - [151] R. Datt *et al.*, “Comparative study of PTB7:PC71BM based polymer solar cells fabricated under different working environments,” *Microsyst. Technol.*, vol. 28, no. 1, pp. 269–274, 2022.
 - [152] N. Chander, S. Singh, and S. S. K. Iyer, “Stability and reliability of P3HT:PC61BM inverted organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 161, pp. 407–415, 2017.
 - [153] N. Chaturvedi *et al.*, “All Slot-Die Coated Non-Fullerene Organic Solar Cells with PCE 11%,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 14, p. 2009996, 2021.
 - [154] Y. Udum *et al.*, “Inverted bulk-heterojunction solar cell with cross-linked hole-blocking layer,” *Org. Electron.*, vol. 15, no. 5, pp. 997–1001, 2014.
 - [155] N. Y. Doumon *et al.*, “Improved photostability in ternary blend organic solar cells: the role of [70]PCBM,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 17, pp. 5104–5111, 2019.
 - [156] H. N. Tran *et al.*, “17% Non-Fullerene Organic Solar Cells with Annealing-Free Aqueous MoO_x,” *Adv. Sci.*, vol. 7, no. 21, p. 2002395, 2020,
 - [157] S. Lu *et al.*, “A Switchable Interconnecting Layer for High Performance Tandem Organic Solar Cell,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 21, p. 1701164, 2017.
 - [158] C. H. Y. Ho *et al.*, “High-Performance Tandem Organic Solar Cells Using HSolar as the Interconnecting Layer,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 25, p. 2000823, 2020,
 - [159] Z. Jia *et al.*, “High performance tandem organic solar cells via a strongly infrared-absorbing narrow bandgap acceptor,” *Nat. Commun.*, vol. 12, no. 1, p. 178, 2021.
 - [160] M. B. Salim, R. Nekovei, and R. Jeyakumar, “Organic tandem solar cells with 18,6% efficiency,” *Sol. Energy*, vol. 198, pp. 160–166, 2020,
 - [161] T. Yang *et al.*, “Inverted Polymer Solar Cells with 8,4% Efficiency by Conjugated Polyelectrolyte,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, p. 8208, 2012.
 - [162] B. R. Luginbuhl *et al.*, “Resolving Atomic-Scale Interactions in Nonfullerene Acceptor Organic Solar Cells with Solid-State NMR Spectroscopy, Crystallographic Modelling, and Molecular Dynamics

- Simulations,” *Adv. Mater.*, vol. 34, no. 6, p. 2105943, 2022.
- [163] M. Li *et al.*, “The Impact of Device Polarity on the Performance of Polymer–Fullerene Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 22, p. 1800550, 2018.
- [164] J. G. Sánchez *et al.*, “Stability study of high efficiency polymer solar cells using TiO_x as electron transport layer,” *Sol. Energy*, vol. 150, pp. 147–155, 2017.
- [165] C. Brabec, U. Scherf, and V. Dyakonov, “Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies: Second Edition,” 2014, pp. 3–26.
- [166] D. Yeboah and J. Singh, “Study of the Contributions of Donor and Acceptor Photoexcitations to Open Circuit Voltage in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells,” *Electronics*, vol. 6, no. 4, 2017.
- [167] M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, “Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 12, pp. 1929–1940, 2013.
- [168] M.-H. Lee, “Identifying correlation between the open-circuit voltage and the frontier orbital energies of non-fullerene organic solar cells based on interpretable machine-learning approaches,” *Sol. Energy*, vol. 234, pp. 360–367, 2022.
- [169] B. Qi, Q. Zhou, and J. Wang, “Exploring the open-circuit voltage of organic solar cells under low temperature,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 11363, 2015.
- [170] A. Jungbluth, P. Kaienburg, and M. Riede, “Charge transfer state characterization and voltage losses of organic solar cells,” *J. Phys. Mater.*, vol. 5, no. 2, p. 24002, 2022.
- [171] M. Azzouzi, T. Kirchartz, and J. Nelson, “Factors Controlling Open-Circuit Voltage Losses in Organic Solar Cells,” *Trends Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 49–62, 2019.
- [172] J. Wang *et al.*, “Recent progress in reducing voltage loss in organic photovoltaic cells,” *Mater. Chem. Front.*, vol. 5, no. 2, pp. 709–722, 2021.
- [173] D. Qian *et al.*, “Design rules for minimizing voltage losses in high-efficiency organic solar cells,” *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 8, pp. 703–709, 2018.
- [174] X.-K. Chen *et al.*, “A unified description of non-radiative voltage losses in organic solar cells,” *Nat. Energy*, vol. 6, no. 8, pp. 799–806, 2021.
- [175] J. Kublitski *et al.*, “Reverse dark current in organic photodetectors and the major role of traps as source of noise,” *Nat. Commun.*, vol. 12, no. 1, p. 551, 2021.
- [176] X. Ma *et al.*, “Identification of the Origin of Ultralow Dark Currents in Organic Photodiodes,” *Adv. Mater.*, vol. 35, no. 8, p. 2209598, 2023.
- [177] G. Simone *et al.*, “On the Origin of Dark Current in Organic Photodiodes,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 8, no. 1, p. 1901568, 2020.
- [178] “Gamry Instruments website.” <https://www.gamry.com/application-notes/physechem/dssc-dye-sensitized-solar-cells/>.
- [179] R. Saive, “S-Shaped Current–Voltage Characteristics in Solar Cells: A Review,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 9, no. 6, pp. 1477–1484, 2019.
- [180] R. Saive *et al.*, “Understanding S-shaped current-voltage characteristics of organic solar cells: Direct measurement of potential distributions by scanning Kelvin probe,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 24, p. 243303, 2013.
- [181] L. Sims *et al.*, “Investigation of the s-shape caused by the hole selective layer in bulk heterojunction solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 15, no. 11, pp. 2862–2867, 2014.
- [182] L. Zuo *et al.*, “Assessing the origin of the S-shaped I–V curve in organic solar cells: An improved

- equivalent circuit model,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, pp. 88–93, 2014.
- [183] S. Luo *et al.*, “Numerical Simulation of S-Shaped Current–Voltage Curves Induced by Electron Traps in Inverted Organic Photovoltaics,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, no. 4, 2022.
- [184] A. Khalf *et al.*, “Two different types of S-shaped J-V characteristics in organic solar cells,” *Opt. Quantum Electron.*, vol. 52, no. 2, p. 121, 2020,
- [185] A. Cheknane *et al.*, “An equivalent circuit approach to organic solar cell modelling,” *Microelectronics J.*, vol. 39, no. 10, pp. 1173–1180, 2008.
- [186] A. Khorami and M. Joodaki, “Extracting voltage-dependent series resistance of single diode model for organic solar cells,” *SN Appl. Sci.*, vol. 1, no. 6, p. 619, 2019.
- [187] M. Diantoro *et al.*, “Shockley’s Equation Fit Analyses for Solar Cell Parameters from I-V Curves,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2018, p. 9214820, 2018.
- [188] B. Ehrler *et al.*, “Photovoltaics Reaching for the Shockley–Queisser Limit,” *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 9, pp. 3029–3033, 2020,
- [189] A. Polman *et al.*, “Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges,” *Science (80-.)*, vol. 352, no. 6283, p. aad4424, 2016.
- [190] K. Yoshikawa *et al.*, “Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%,” *Nat. Energy*, vol. 2, no. 5, p. 17032, 2017.
- [191] M. H. Futscher and B. Ehrler, “Efficiency Limit of Perovskite/Si Tandem Solar Cells,” *ACS Energy Lett.*, vol. 1, no. 4, pp. 863–868, 2016.
- [192] A De Vos, “Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 5, p. 839, 1980,
- [193] M. Jørgensen, K. Norrman, and F. C. Krebs, “Stability/degradation of polymer solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 7, pp. 686–714, 2008.
- [194] W. R. Mateker and M. D. McGehee, “Progress in Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability in Organic Photovoltaics,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 10, p. 1603940, 2017.
- [195] V. I. Madogni *et al.*, “Comparison of degradation mechanisms in organic photovoltaic devices upon exposure to a temperate and a subequatorial climate,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 640, pp. 201–214, 2015.
- [196] N. Grossiord *et al.*, “Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices,” *Org. Electron.*, vol. 13, no. 3, pp. 432–456, 2012.
- [197] C. T. Howells *et al.*, “Influence of perfluorinated ionomer in PEDOT:PSS on the rectification and degradation of organic photovoltaic cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 33, pp. 16012–16028, 2018.
- [198] H. Cao *et al.*, “Recent progress in degradation and stabilization of organic solar cells,” *J. Power Sources*, vol. 264, pp. 168–183, 2014.
- [199] L. Yan and C.-Q. Ma, “Degradation of Polymer Solar Cells: Knowledge Learned from the Polymer:Fullerene Solar Cells,” *Energy Technol.*, vol. 9, no. 4, p. 2000920, 2021.
- [200] S. Park and H. J. Son, “Intrinsic photo-degradation and mechanism of polymer solar cells: the crucial role of non-fullerene acceptors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 45, pp. 25830–25837, 2019.
- [201] F. C. Krebs *et al.*, “Lifetimes of organic photovoltaics: photochemistry, atmosphere effects and barrier layers in ITO-MEHPPV:PCBM-aluminium devices,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 86, no. 4, pp. 499–516, 2005.
- [202] A. S. Anselmo *et al.*, “Photodegradation of the electronic structure of PCBM and C60 films in air,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 652, pp. 220–224, 2016.

- [203] T. Liu *et al.*, “Photochemical Decomposition of Y-Series Non-Fullerene Acceptors Is Responsible for Degradation of High-Efficiency Organic Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 13, no. 17, p. 2300046, 2023.
- [204] N. Tanaka *et al.*, “Investigation of Degradation Mechanism of Y6-Based Inverted Organic Solar Cells and Their Utilization in Durable Near-Infrared Photodetection,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 43, no. 4, p. 2100718, 2022.
- [205] J. Kettle *et al.*, “XPS analysis of the chemical degradation of PTB7 polymers for organic photovoltaics,” *Org. Electron.*, vol. 39, pp. 222–228, 2016.
- [206] N. Li and C. J. Brabec, “Air-processed polymer tandem solar cells with power conversion efficiency exceeding 10%,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 10, pp. 2902–2909, 2015.
- [207] A. Perthué *et al.*, “Influence of traces of oxidized polymer on the performances of bulk heterojunction solar cells,” *Mater. Chem. Front.*, vol. 3, no. 8, pp. 1632–1641, 2019.
- [208] F. C. Löhrer *et al.*, “Light-Induced and Oxygen-Mediated Degradation Processes in Photoactive Layers Based on PTB7-Th,” *Adv. Photonics Res.*, vol. 1, no. 1, p. 2000047, 2020,
- [209] K. Kawano *et al.*, “Degradation of organic solar cells due to air exposure,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 20, pp. 3520–3530, 2006.
- [210] H. J. Son *et al.*, “Thermal degradation related to the PEDOT:PSS hole transport layer and back electrode of the flexible inverted organic photovoltaic module,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 4, no. 4, pp. 1974–1983, 2020,
- [211] L. Zhanshayeva, V. Favaron, and G. Lubineau, “Macroscopic Modeling of Water Uptake Behavior of PEDOT:PSS Films,” *ACS Omega*, vol. 4, no. 26, pp. 21883–21890, 2019.
- [212] Q. Wei *et al.*, “Humidity control in a closed system utilizing conducting polymers,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 23, pp. 12540–12546, 2018.
- [213] J. Cameron and P. J. Skabara, “The damaging effects of the acidity in PEDOT:PSS on semiconductor device performance and solutions based on non-acidic alternatives,” *Mater. Horizons*, vol. 7, no. 7, pp. 1759–1772, 2020,
- [214] M. Kim *et al.*, “Acidity Suppression of Hole Transport Layer via Solution Reaction of Neutral PEDOT:PSS for Stable Perovskite Photovoltaics,” 2020,
- [215] M. P. de Jong, L. J. van IJzendoorn, and M. J. A. de Voigt, “Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 14, pp. 2255–2257, 2000,
- [216] A. Sharma *et al.*, “Effect of indium and tin contamination on the efficiency and electronic properties of organic bulk hetero-junction solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 12, pp. 3251–3255, 2011.
- [217] C.-H. Chang and S.-A. Chen, “Effect of ionization potential change in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonic acid) on the performance of polymer light emitting diodes due to its reaction with indium tin oxide,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 103514, 2007.
- [218] V. M. Drakonakis *et al.*, “Investigating electrodes degradation in organic photovoltaics through reverse engineering under accelerated humidity lifetime conditions,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 130, pp. 544–550, 2014.
- [219] H. J. Son, S. H. Kim, and D. H. Kim, “Critical Impact of Hole Transporting Layers and Back Electrode on the Stability of Flexible Organic Photovoltaic Module,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 5, p. 1601289,

- 2017.
- [220] L. Ciammaruchi, F. Brunetti, and I. Visoly-Fisher, "Solvent effects on the morphology and stability of PTB7:PCBM based solar cells," *Sol. Energy*, vol. 137, pp. 490–499, 2016.
 - [221] K. Aitola *et al.*, "Encapsulation of commercial and emerging solar cells with focus on perovskite solar cells," *Sol. Energy*, vol. 237, pp. 264–283, 2022.
 - [222] A. Uddin *et al.*, "Encapsulation of Organic and Perovskite Solar Cells: A Review," 2019.
 - [223] E. Planes *et al.*, "Encapsulation Effect on Performance and Stability of Organic Solar Cells," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 15, p. 2000293, 2020,
 - [224] Q. Lu *et al.*, "A Review on Encapsulation Technology from Organic Light Emitting Diodes to Organic and Perovskite Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 23, p. 2100151, 2021.
 - [225] V. Turkovic *et al.*, "Long-term stabilization of organic solar cells using hydroperoxide decomposers as additives," *Appl. Phys. A*, vol. 122, no. 3, p. 255, 2016.
 - [226] C. Féry *et al.*, "Physical mechanism responsible for the stretched exponential decay behavior of aging organic light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 21, p. 213502, 2005.
 - [227] Y. Zhang *et al.*, "Current Status of Outdoor Lifetime Testing of Organic Photovoltaics," *Adv. Sci.*, vol. 5, no. 8, p. 1800434, 2018.
 - [228] M. V Khenkin *et al.*, "Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures," *Nat. Energy*, vol. 5, no. 1, pp. 35–49, 2020,
 - [229] Y.-J. Hsieh *et al.*, "Insights into the Morphological Instability of Bulk Heterojunction PTB7-Th/PCBM Solar Cells upon High-Temperature Aging," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 17, pp. 14808–14816, 2017.
 - [230] Q. Liu *et al.*, "Circumventing UV Light Induced Nanomorphology Disorder to Achieve Long Lifetime PTB7-Th:PCBM Based Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 21, p. 1701201, 2017.
 - [231] P. Cheng *et al.*, "Molecular Lock: A Versatile Key to Enhance Efficiency and Stability of Organic Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 28, pp. 5822–5829, 2016.
 - [232] H. Chen *et al.*, "A guest-assisted molecular-organization approach for >17% efficiency organic solar cells using environmentally friendly solvents," *Nat. Energy*, vol. 6, no. 11, pp. 1045–1053, 2021.
 - [233] H. Zheng *et al.*, "Encapsulation of flexible organic solar cells via parylene and alumina dyads," *Org. Electron.*, vol. 128, p. 107035, 2024.
 - [234] A. J. Clarke *et al.*, "Non-fullerene acceptor photostability and its impact on organic solar cell lifetime," *Cell Reports Phys. Sci.*, vol. 2, no. 7, p. 100498, 2021.
 - [235] J. Werner *et al.*, "Sputtered rear electrode with broadband transparency for perovskite solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 141, pp. 407–413, 2015.
 - [236] H. Yu *et al.*, "Improved organic solar cell efficiency based on the regulation of an alkyl chain on chlorinated non-fullerene acceptors," *Mater. Chem. Front.*, vol. 4, no. 8, pp. 2428–2434, 2020,
 - [237] Y. Cui *et al.*, "Organic photovoltaic cell with 17% efficiency and superior processability," *Natl. Sci. Rev.*, vol. 7, no. 7, pp. 1239–1246, 2020,
 - [238] T. Ameri *et al.*, "Organic Ternary Solar Cells: A Review," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 31, pp. 4245–4266, 2013.
 - [239] R. Ma *et al.*, "High-Efficiency Ternary Organic Solar Cells with a Good Figure-of-Merit Enabled by Two Low-Cost Donor Polymers," *ACS Energy Lett.*, vol. 7, no. 8, pp. 2547–2556, 2022.
 - [240] Z. Liu and H. Wang, "Ternary polymer solar cells by employing two well-compatible donors with cascade

- energy levels,” *Dye. Pigment.*, vol. 192, p. 109424, 2021.
- [241] L. Lu *et al.*, “High-performance ternary blend polymer solar cells involving both energy transfer and hole relay processes,” *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, p. 7327, 2015.
- [242] W. Li *et al.*, “Enhancing the efficiency of PTB7-Th:COi8DFIC-based ternary solar cells with versatile third components,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 6, no. 4, p. 041405, 2019.
- [243] M. Wang *et al.*, “Improving the efficiency of ternary organic solar cells by reducing energy loss,” *Nanoscale Horizons*, vol. 8, no. 8, pp. 1073–1081, 2023.
- [244] J. Gao *et al.*, “Over 17,7% efficiency ternary-blend organic solar cells with low energy-loss and good thickness-tolerance,” *Chem. Eng. J.*, vol. 428, p. 129276, 2022.
- [245] X. Liu *et al.*, “Ternary solar cells via ternary polymer donors and third component PC71BM to optimize morphology with 13.15% efficiency,” *Sol. Energy*, vol. 222, pp. 18–26, 2021.
- [246] M.-A. Pan *et al.*, “16,7%-efficiency ternary blended organic photovoltaic cells with PCBM as the acceptor additive to increase the open-circuit voltage and phase purity,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 36, pp. 20713–20722, 2019.
- [247] B. Qiu *et al.*, “Understanding the Effect of the Third Component PC71BM on Nanoscale Morphology and Photovoltaic Properties of Ternary Organic Solar Cells,” *Sol. RRL*, vol. 4, no. 4, p. 1900540, 2020,
- [248] Y. Yan *et al.*, “Ternary Organic Solar Cells with Binary Additives Finely Regulated Active Layer Morphology and Improved Photovoltaic Performance,” *Sol. RRL*, vol. 7, no. 11, p. 2300225, 2023.
- [249] H. Zhang *et al.*, “Over 14% Efficiency in Organic Solar Cells Enabled by Chlorinated Nonfullerene Small-Molecule Acceptors,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 28, p. 1800613, 2018.
- [250] J. Chen *et al.*, “Low boiling point solvent additives enable vacuum drying-free processed 230 nm thick PTB7-Th:PC71BM active layers with more than 10% power conversion efficiency,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 4, pp. 1861–1869, 2019.
- [251] A. Alekseev *et al.*, “Morphology and local electrical properties of PTB7:PC71BM blends,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 16, pp. 8706–8714, 2015.
- [252] S. Holliday and C. K. Luscombe, “Low Boiling Point Solvent Additives for Improved Photooxidative Stability in Organic Photovoltaics,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 4, no. 10, p. 1700416, 2018.
- [253] C. McDowell *et al.*, “Solvent Additives: Key Morphology-Directing Agents for Solution-Processed Organic Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 33, p. 1707114, 2018.
- [254] G. Bernardo *et al.*, “Impact of 1,8-diiodooctane on the morphology of organic photovoltaic (OPV) devices – A Small Angle Neutron Scattering (SANS) study,” *Polym. Test.*, vol. 82, p. 106305, 2020,
- [255] X. Yang *et al.*, “Intrinsic Role of Volatile Solid Additive in High-Efficiency PM6:Y6 Series Nonfullerene Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 35, no. 24, p. 2301604, 2023.
- [256] M. Deng *et al.*, “Unique W-Shape Y6 isomer as effective solid additive for High-Performance PM6:Y6 polymer solar cells,” *Chem. Eng. J.*, vol. 440, p. 135975, 2022.
- [257] S. M. Hosseini *et al.*, “Putting Order into PM6:Y6 Solar Cells to Reduce the Langevin Recombination in 400 nm Thick Junction,” *Sol. RRL*, vol. 4, no. 11, p. 2000498, 2020,
- [258] Z. Yin *et al.*, “Efficient organic solar cells with superior stability based on PM6:BTP-eC9 blend and AZO/Al cathode,” *iScience*, vol. 24, no. 9, p. 103027, 2021.
- [259] X. He *et al.*, “1-Chloronaphthalene-Induced Donor/Acceptor Vertical Distribution and Carrier Dynamics Changes in Nonfullerene Organic Solar Cells and the Governed Mechanism,” *Small Methods*, vol. 6, no. 3, p. 2101475, 2022.

- [260] C. Wöpke *et al.*, “Traps and transport resistance are the next frontiers for stable non-fullerene acceptor solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 13, no. 1, p. 3786, 2022.
- [261] Y. Liu *et al.*, “In Situ Optical Spectroscopy Demonstrates the Effect of Solvent Additive in the Formation of All-Polymer Solar Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 13, no. 50, pp. 11696–11702, 2022.
- [262] T. Raab *et al.*, “Uncovering solvent-engineering mechanisms in Y6:PM6 solar cells,” *APL Mater.*, vol. 11, no. 5, p. 51116, 2023.
- [263] Y. Zhang *et al.*, “Synthesis and photovoltaic properties of an n-type two-dimension-conjugated polymer based on perylene diimide and benzodithiophene with thiophene conjugated side chains,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 36, pp. 18442–18449, 2015.
- [264] J. Chen *et al.*, “Using o-Chlorobenzaldehyde as a Fast Removable Solvent Additive during Spin-Coating PTB7-Based Active Layers: High Efficiency Thick-Film Polymer Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 3, p. 1601344, 2017.
- [265] Y. Xie *et al.*, “Ternary Organic Solar Cells with Small Nonradiative Recombination Loss,” *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 5, pp. 1196–1203, 2019.
- [266] L. Fernandes *et al.*, “Thermal stability of low-bandgap copolymers PTB7 and PTB7-Th and their bulk heterojunction composites,” *Polym. Bull.*, vol. 75, no. 2, pp. 515–532, 2018.
- [267] P. G. Karagiannidis *et al.*, “Evolution of vertical phase separation in P3HT:PCBM thin films induced by thermal annealing,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 3, pp. 1207–1213, 2011.
- [268] L. Zhang *et al.*, “Vertical phase separation in bulk heterojunction solar cells formed by in situ polymerization of fulleride,” *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 1, p. 5071, 2014.
- [269] M. Kim *et al.*, “Critical factors governing vertical phase separation in polymer-PCBM blend films for organic solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 40, pp. 15522–15535, 2016.
- [270] J. Fang *et al.*, “Critical Role of Vertical Phase Separation in Small-Molecule Organic Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 15, pp. 12913–12920, 2018.
- [271] K. R. Graham *et al.*, “Improved Performance of Molecular Bulk-Heterojunction Photovoltaic Cells through Predictable Selection of Solvent Additives,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 22, pp. 4801–4813, 2012.
- [272] C.-P. Chen *et al.*, “High-performance and long-term stable inverted ternary solar cells based on PTB7-Th/N2200/PC71BM blends,” *Sol. Energy*, vol. 176, pp. 170–177, 2018.
- [273] Y. Yu *et al.*, “Improving Photovoltaic Performance of Non-Fullerene Polymer Solar Cells Enables by Fine-Tuning Blend Microstructure via Binary Solvent Mixtures,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 10, p. 2008767, 2021.
- [274] H.-L. Yip and A. K.-Y. Jen, “Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 5994–6011, 2012.
- [275] X. Li *et al.*, “Additive-Induced Vertical Component Distribution Enables High-Performance Sequentially Cast Organic Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 22, pp. 25842–25850, 2022.
- [276] C. H. Y. Ho *et al.*, “Impact of Solvent Additive on Carrier Transport in Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 12, p. 1500166, 2015.
- [277] Q. Li *et al.*, “Vertical Composition Distribution and Crystallinity Regulations Enable High-Performance Polymer Solar Cells with >17% Efficiency,” *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 11, pp. 3637–3646, 2020.
- [278] J. S. Moon *et al.*, “Effect of Processing Additive on the Nanomorphology of a Bulk Heterojunction Material,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 10, pp. 4005–4008, 2010.

- [279] Y. Kim *et al.*, “High-efficiency polymer solar cells with a cost-effective quinoxaline polymer through nanoscale morphology control induced by practical processing additives,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 1909–1916, 2013.
- [280] E. Moustafa *et al.*, “Effect of Additives and Annealing on the Performance of Nonfullerene-Based Binary and Ternary Organic Photovoltaics,” *Sol. RRL*, vol. 6, no. 5, p. 2100480, 2022.
- [281] C.-C. Chueh *et al.*, “Non-halogenated solvents for environmentally friendly processing of high-performance bulk-heterojunction polymer solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 11, pp. 3241–3248, 2013.
- [282] W. Jeong *et al.*, “Spontaneously Induced Hierarchical Structure by Surface Energy in Novel Conjugated Polymer-Based Ultrafast-Response Organic Photodetectors,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 10, no. 9, p. 2102607, 2022.
- [283] “Chemistry search engine ChemSRC.” <https://www.chemsrc.com/en/>.
- [284] D. Yang *et al.*, “In-Operando Study of the Effects of Solvent Additives on the Stability of Organic Solar Cells Based on PTB7-Th:PC71BM,” *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 2, pp. 464–470, 2019.
- [285] “Chemistry search engine PubChem.” <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>.
- [286] C. Liu *et al.*, “Binary Nonchlorinated and Nonaromatic Solvent-Processed PTB7:PC71BM and PTB7-Th:PC71BM Active Layers Showing Efficiency Comparable to that of Chlorobenzene in Organic Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 4, pp. 2105–2113, 2019.
- [287] K. Jiang *et al.*, “Alkyl Chain Tuning of Small Molecule Acceptors for Efficient Organic Solar Cells,” *Joule*, vol. 3, no. 12, pp. 3020–3033, 2019.
- [288] L. Wang *et al.*, “Alkyl Chain Tuning of Non-fullerene Electron Acceptors toward 18.2% Efficiency Binary Organic Solar Cells,” *Chem. Mater.*, vol. 33, no. 22, pp. 8854–8862, 2021.
- [289] C. Sprau *et al.*, “Revisiting Solvent Additives for the Fabrication of Polymer:Fullerene Solar Cells: Exploring a Series of Benzaldehydes,” *Sol. RRL*, vol. 5, no. 9, p. 2100238, 2021.
- [290] C.-M. Liu *et al.*, “Complementary solvent additives tune the orientation of polymer lamellae, reduce the sizes of aggregated fullerene domains, and enhance the performance of bulk heterojunction solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 48, pp. 20760–20769, 2014.
- [291] Y. Du *et al.*, “High Yield Synthesis of Water-Processable Donor:Acceptor Janus Nanoparticles with Tuned Internal Morphology and Highly Efficient Charge Separation/Transfer,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 10, no. 8, p. 2101922, 2022.
- [292] T. Kumari, S. M. Lee, and C. Yang, “Cubic-Like Bimolecular Crystal Evolution and over 12% Efficiency in Halogen-Free Ternary Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 19, p. 1707278, 2018.
- [293] J. Wang and Z. Liang, “Synergetic Solvent Engineering of Film Nanomorphology to Enhance Planar Perylene Diimide-Based Organic Photovoltaics,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 34, pp. 22418–22424, 2016.
- [294] Y. Xiong, L. Ye, and C. Zhang, “Eco-friendly solution processing of all-polymer solar cells: Recent advances and future perspective,” *J. Polym. Sci.*, vol. 60, no. 6, pp. 945–960, 2022.
- [295] C. McDowell and G. C. Bazan, “Organic solar cells processed from green solvents,” *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 5, pp. 49–54, 2017.
- [296] S. Kim *et al.*, “Critical Role of Non-Halogenated Solvent Additives in Eco-Friendly and Efficient All-Polymer Solar Cells,” 2023.
- [297] S. Lee *et al.*, “Eco-Friendly Polymer Solar Cells: Advances in Green-Solvent Processing and Material

- Design,” *ACS Nano*, vol. 14, no. 11, pp. 14493–14527, 2020,
- [298] F. Arca, M. Loch, and P. Lugli, “Enhancing Efficiency of Organic Bulkheterojunction Solar Cells by Using 1,8-Diiodooctane as Processing Additive,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 6, pp. 1560–1565, 2014.
 - [299] M. T. Fontana *et al.*, “Low-Vapor-Pressure Solvent Additives Function as Polymer Swelling Agents in Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 29, pp. 16574–16588, 2018.
 - [300] X. Guo *et al.*, “High efficiency polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/indene-C70 bisadduct with solvent additive,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 7, pp. 7943–7949, 2012.
 - [301] B. A. Collins *et al.*, “Absolute Measurement of Domain Composition and Nanoscale Size Distribution Explains Performance in PTB7:PC71BM Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 65–74, 2013.
 - [302] H.-J. Jhuo *et al.*, “The Novel Additive 1-Naphthalenethiol Opens a New Processing Route to Efficiency-Enhanced Polymer Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 18, pp. 3094–3104, 2016.
 - [303] X. Su *et al.*, “Understanding of Photophysical Processes in DIO Additive-Treated PTB7:PC71BM Solar Cells,” 2021.
 - [304] J. Yin *et al.*, “Improved Glass Transition Temperature towards Thermal Stability via Thiols Solvent Additive versus DIO in Polymer Solar Cells,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 38, no. 20, p. 1700428, 2017.
 - [305] S. Ben Dkhil *et al.*, “Toward High-Temperature Stability of PTB7-Based Bulk Heterojunction Solar Cells: Impact of Fullerene Size and Solvent Additive,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 4, p. 1601486, 2017.
 - [306] A. K. K. Kyaw *et al.*, “Effects of Solvent Additives on Morphology, Charge Generation, Transport, and Recombination in Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 7, p. 1301469, 2014.
 - [307] Y. Cai *et al.*, “Vertically optimized phase separation with improved exciton diffusion enables efficient organic solar cells with thick active layers,” *Nat. Commun.*, vol. 13, no. 1, p. 2369, 2022.
 - [308] C. Yang *et al.*, “Achieving over 10 % Efficiency in Poly(3-hexylthiophene)-Based Organic Solar Cells via Solid Additives,” *ChemSusChem*, vol. 14, no. 17, pp. 3607–3613, 2021.
 - [309] H.-S. Lee *et al.*, “Synergistic effects of solvent and polymer additives on solar cell performance and stability of small molecule bulk heterojunction solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 47, pp. 18383–18391, 2016.
 - [310] J. Song *et al.*, “High-efficiency organic solar cells with low voltage loss induced by solvent additive strategy,” *Matter*, vol. 4, no. 7, pp. 2542–2552, 2021.
 - [311] D. M. Schwaiger *et al.*, “In-situ study of degradation in PTB7:PCBM films prepared with the binary solvent additive DPE:DIO,” *J. Polym. Sci.*, vol. 61, no. 15, pp. 1660–1674, 2023.
 - [312] L. Ye *et al.*, “Remove the Residual Additives toward Enhanced Efficiency with Higher Reproducibility in Polymer Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 29, pp. 14920–14928, 2013.
 - [313] I. E. Jacobs *et al.*, “Photoinduced degradation from trace 1,8-diiodooctane in organic photovoltaics,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 2, pp. 219–225, 2018.
 - [314] W. Kim *et al.*, “Conflicted Effects of a Solvent Additive on PTB7:PC71BM Bulk Heterojunction Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 11, pp. 5954–5961, 2015.
 - [315] N. Y. Doumon *et al.*, “1,8-diiodooctane acts as a photo-acid in organic solar cells,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 4350, 2019.
 - [316] A. Tournebize *et al.*, “The Crucial Role of Confined Residual Additives on the Photostability of

- P3HT:PCBM Active Layers,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 17, pp. 9142–9148, 2015.
- [317] Q. Wan *et al.*, “10,8% Efficiency Polymer Solar Cells Based on PTB7-Th and PC71BM via Binary Solvent Additives Treatment,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 36, pp. 6635–6640, 2016.
- [318] M. Rastegaralam and M. Rastegaralam, “Significant Enhancement of Thermoelectric Properties of PTB7 Conducting Polymer by Mixed-Solvent Approach,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 125, no. 34, pp. 9910–9915, 2021.
- [319] S.-H. Chen *et al.*, “Large-area blade-coated organic solar cells processed from halogen-free solvent,” *Org. Electron.*, vol. 75, p. 105376, 2019.
- [320] W. Zhao, S. Zhang, and J. Hou, “Realizing 11,3% efficiency in fullerene-free polymer solar cells by device optimization,” *Sci. China Chem.*, vol. 59, no. 12, pp. 1574–1582, 2016.
- [321] Y. Cui *et al.*, “Achieving Over 15% Efficiency in Organic Photovoltaic Cells via Copolymer Design,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 14, p. 1808356, 2019.
- [322] H. Jung *et al.*, “Influence of 3D morphology on the performance of all-polymer solar cells processed using environmentally benign nonhalogenated solvents,” *Nano Energy*, vol. 77, p. 105106, 2020,
- [323] G. D. Sharma, J. A. Mikroyannidis, and S. P. Singh, “Efficient bulk heterojunction solar cells based on D–A copolymers as electron donors and PC70BM as electron acceptor,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 1, pp. 25–31, 2012.
- [324] R. Hansson *et al.*, “Vertical and lateral morphology effects on solar cell performance for a thiophene–quinoxaline copolymer:PC70BM blend,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 13, pp. 6970–6979, 2015.
- [325] Y. Yamagata *et al.*, “Nanoscale Observation of the Influence of Solvent Additives on All-Polymer Blend Solar Cells by Photoconductive Atomic Force Microscopy,” *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 169–178, 2022.
- [326] J. Y. Na *et al.*, “Understanding Solidification of Polythiophene Thin Films during Spin-Coating: Effects of Spin-Coating Time and Processing Additives,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 13288, 2015.
- [327] S. Li and D. Chu, “A review of thin-film transistors/circuits fabrication with 3D self-aligned imprint lithography,” *Flex. Print. Electron.*, vol. 2, no. 1, p. 13002, 2017.
- [328] Y.-H. Chang *et al.*, “Polymer solar cell by blade coating,” *Org. Electron.*, vol. 10, no. 5, pp. 741–746, 2009.
- [329] X. Ding, J. Liu, and T. A. L. Harris, “A review of the operating limits in slot die coating processes,” *AIChE J.*, vol. 62, no. 7, pp. 2508–2524, 2016.
- [330] J. Lee *et al.*, “Slot-Die and Roll-to-Roll Processed Single Junction Organic Photovoltaic Cells with the Highest Efficiency,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 36, p. 1901805, 2019.
- [331] G. Wang *et al.*, “Large-Area Organic Solar Cells: Material Requirements, Modular Designs, and Printing Methods,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 45, p. 1805089, 2019.
- [332] P. Xue *et al.*, “Printing fabrication of large-area non-fullerene organic solar cells,” *Mater. Horizons*, vol. 9, no. 1, pp. 194–219, 2022.
- [333] D. E. Bornside, C. W. Macosko, and L. E. Scriven, “Spin coating: One-dimensional model,” *J. Appl. Phys.*, vol. 66, no. 11, pp. 5185–5193, 1989.
- [334] U. G. Lee *et al.*, “A Modified Equation for Thickness of the Film Fabricated by Spin Coating,” 2019.
- [335] M. Pichumani *et al.*, “Dynamics, crystallization and structures in colloid spin coating,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 12, pp. 3220–3229, 2013.
- [336] M. D. Tyona, “A theoretical study on spin coating technique,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 195–208,

- 2013.
- [337] D. W. Schubert, "Spin coating as a method for polymer molecular weight determination," *Polym. Bull.*, vol. 38, no. 2, pp. 177–184, 1997.
 - [338] A. Weill and E. Dechenaux, "The spin-coating process mechanism related to polymer solution properties," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 28, no. 15, pp. 945–948, 1988.
 - [339] F. Landgrave-Barbosa *et al.*, "Impact of thickness of spin-coated P3HT thin films, over their optical and electronic properties," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 26, no. 3, pp. 649–661, 2022.
 - [340] D. B. Hall, P. Underhill, and J. M. Torkelson, "Spin coating of thin and ultrathin polymer films," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 12, pp. 2039–2045, 1998.
 - [341] P.-Y. Chung *et al.*, "Dewetting of Swollen Poly(3-hexylthiophene) Films during Spin-Coating Processes: Implications for Device Fabrication," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 1, no. 5, pp. 2021–2028, 2018.
 - [342] S. Panigrahi *et al.*, "Study of Spin Coated Organic Thin Film Under Spectrophotometer," *Indian J. Phys.*, vol. 78, 2004.
 - [343] T. Ohara, Y. Matsumoto, and H. Ohashi, "The film formation dynamics in spin coating," *Phys. Fluids A Fluid Dyn.*, vol. 1, no. 12, pp. 1949–1959, 1989.
 - [344] S. Chang and R. Doong, "ZrO₂ thin films with controllable morphology and thickness by spin-coated sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 489, no. 1, pp. 17–22, 2005.
 - [345] D. W. Schubert and T. Dunkel, "Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution," *Mater. Res. Innov.*, vol. 7, no. 5, pp. 314–321, 2003.
 - [346] R. K. Yonkoski and D. S. Soane, "Model for spin coating in microelectronic applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 2, pp. 725–740, 1992.
 - [347] J. Gu, M. D. Bullwinkel, and G. A. Campbell, "Measurement and modeling of solvent removal for spin coating," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 36, no. 7, pp. 1019–1026, 1996.
 - [348] X. Yang and A. Uddin, "Surface Plasmon Enhanced Organic Solar Cell with Different Silver Nanosphere Sizes," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, 2014.
 - [349] H.-K. Lee, S.-I. Chang, and E. Yoon, "A Flexible Polymer Tactile Sensor: Fabrication and Modular Expandability for Large Area Deployment," *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 15, no. 6, pp. 1681–1686, 2006.
 - [350] M. K. A. Mohammed *et al.*, "Engineered electronic properties of the spin-coated MAPI for hole-transport-free perovskite solar cell (HT-free PSC): Spinning time and PSC performance relationship," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 754, p. 137718, 2020.
 - [351] J. Danglad-Flores, S. Eickelmann, and H. Riegler, "Evaporation behavior of a thinning liquid film in a spin coating setup: Comparison between calculation and experiment," *Eng. Reports*, vol. 3, no. 9, p. e12390, 2021.
 - [352] E. Barulina *et al.*, "Improved ultraviolet stability of fullerene-based organic solar cells through light-induced enlargement and crystallization of fullerene domains," *Thin Solid Films*, vol. 757, p. 139394, 2022.
 - [353] R. Tadmor, "Line Energy and the Relation between Advancing, Receding, and Young Contact Angles," *Langmuir*, vol. 20, no. 18, pp. 7659–7664, 2004.
 - [354] G. Giridhar, R. K. N. R. Manepalli, and G. Apparao, "Chapter 8 - Contact Angle Measurement Techniques for Nanomaterials," in *Micro and Nano Technologies*, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, and R. K. B. T.-T. and R. M. T. for N. C. Mishra, Eds., Elsevier, 2017, pp. 173–195.

- [355] K. Umeda *et al.*, “Impact of UV/O₃ treatment on solution-processed amorphous InGaZnO₄ thin-film transistors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 18, p. 184509, 2013.
- [356] A. Uzun *et al.*, “Silica-sol-based spin-coating barrier layer against phosphorous diffusion for crystalline silicon solar cells,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, p. 659, 2014.
- [357] D. M. Schwaiger, W. Lohstroh, and P. Müller-Buschbaum, “The Influence of the Blend Ratio, Solvent Additive, and Post-production Treatment on the Polymer Dynamics in PTB7:PCBM Blend Films,” *Macromolecules*, vol. 54, no. 13, pp. 6534–6542, 2021.
- [358] S. Guo *et al.*, “Effect of Alcohol Treatment on the Performance of PTB7:PC71BM Bulk Heterojunction Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 8, pp. 4641–4649, 2015.
- [359] X. Liu, W. Wen, and G. C. Bazan, “Post-Deposition Treatment of an Arylated-Carbazole Conjugated Polymer for Solar Cell Fabrication,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 33, pp. 4505–4510, 2012.
- [360] H. Chang *et al.*, “Solvent vapor assisted spin-coating: A simple method to directly achieve high mobility from P3HT based thin film transistors,” *Synth. Met.*, vol. 184, pp. 1–4, 2013.
- [361] R. Datt *et al.*, “Effectiveness of Solvent Vapor Annealing over Thermal Annealing on the Photovoltaic Performance of Non-Fullerene Acceptor Based BHJ Solar Cells,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 8529, 2019.
- [362] R. S. Gurney *et al.*, “Morphology and efficiency enhancements of PTB7-Th:ITIC nonfullerene organic solar cells processed via solvent vapor annealing,” *J. Energy Chem.*, vol. 37, pp. 148–156, 2019.
- [363] J. Liang *et al.*, “The effects of solvent vapor annealing on the performance of blue polymer light-emitting diodes,” *Org. Electron.*, vol. 27, pp. 1–6, 2015.
- [364] X. Sun *et al.*, “Mixed-solvent-vapor annealing of perovskite for photovoltaic device efficiency enhancement,” *Nano Energy*, vol. 28, pp. 417–425, 2016.
- [365] D. Hu *et al.*, “Solvent annealing for morphology control to realize high efficiency all-small-molecule organic solar cells,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 6, no. 23, pp. 5256–5260, 2022.
- [366] N. Gohain, “Studies on the structure and function of phenazine modifying enzymes PhzM and PhzS involved in the biosynthesis of pyocyanin,” 2009.
- [367] M. R. Arnison *et al.*, “Linear phase imaging using differential interference contrast microscopy,” *J. Microsc.*, vol. 214, no. 1, pp. 7–12, 2004.
- [368] M. Shribak and S. Inoué, “Orientation-independent differential interference contrast microscopy,” *Appl. Opt.*, vol. 45, no. 3, pp. 460–469, 2006.
- [369] M. Veerapandian and K. Yun, “Study of Atomic Force Microscopy in Pharmaceutical and Biopharmaceutical Interactions - A Mini Review,” 2009.
- [370] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, “Atomic Force Microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986.
- [371] M. S. Rana, H. R. Pota, and I. R. Petersen, “Improvement in the Imaging Performance of Atomic Force Microscopy: A Survey,” *IEEE Trans. Autom. Sci. Eng.*, vol. 14, no. 2, pp. 1265–1285, 2017.
- [372] M. Marrese, V. Guarino, and L. Ambrosio, “Atomic Force Microscopy: A Powerful Tool to Address Scaffold Design in Tissue Engineering,” 2017.
- [373] G. Greczynski and L. Hultman, “X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 107, p. 100591, 2020,
- [374] R. T. Haasch, “X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Auger Electron Spectroscopy (AES) BT - Practical Materials Characterization,” M. Sardela, Ed., New York, NY: Springer New York, 2014, pp. 93–132.

- [375] M. S. Kim *et al.*, “Morphology Inversion of a Non-Fullerene Acceptor Via Adhesion Controlled Decal-Coating for Efficient Conversion and Detection in Organic Electronics,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 38, p. 2103705, 2021.
- [376] J. F. Moulder and J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [377] R. Kelsall, I. W. Hamley, and M. Geoghegan, *Nanotechnologie*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008.
- [378] Y. Sun *et al.*, “High-Efficiency Polymer Solar Cells Based on Poly(3-pentylthiophene) with Indene-C70 Bisadduct as an Acceptor,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 8, pp. 966–969, 2012.
- [379] P. P. Khlyabich *et al.*, “Optimization and simplification of polymer–fullerene solar cells through polymer and active layer design,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 54, no. 20, pp. 5267–5298, 2013.
- [380] A. Castro-Chacón *et al.*, “Relationship between the VOC Tuning Effect and the Interface Activation Energy Due to the Third Component Concentration in Ternary Organic Solar Cells,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 5, no. 4, pp. 4288–4295, 2022.
- [381] P. Cheng *et al.*, “Alloy Acceptor: Superior Alternative to PCBM toward Efficient and Stable Organic Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 36, pp. 8021–8028, 2016.
- [382] H. Dressler and R. J. Kurland, “The Cyanoethylation of Indene and Related Reactions,” *J. Org. Chem.*, vol. 29, no. 1, pp. 175–178, 1964.
- [383] A. B. Sieval *et al.*, “Diels–Alders adducts of C60 and esters of 3-(1-indenyl)-propionic acid: alternatives for [60]PCBM in polymer:fullerene solar cells,” *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 38, pp. 8126–8129, 2015.
- [384] M. Ueda *et al.*, “Scalable Flow Synthesis of [6,6]-Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester (PCBM) using a Flow Photoreactor with a Sodium Lamp,” *European J. Org. Chem.*, vol. 2017, no. 44, pp. 6483–6485, 2017.
- [385] F. Zhao *et al.*, “Single crystalline indene-C60 bisadduct: isolation and application in polymer solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 29, pp. 14991–14995, 2015.
- [386] R. Wang *et al.*, “Effect of PCBM additive on morphology and optoelectronic properties of P3HT-b-PS films,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 121, pp. 173–182, 2017.
- [387] C. T. O. Wong, S. S. Lo, and L. Huang, “Ultrafast Spatial Imaging of Charge Dynamics in Heterogeneous Polymer Blends,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 7, pp. 879–884, 2012.
- [388] H.-W. Liu *et al.*, “Fullerene bisadduct as an effective phase-separation inhibitor in preparing poly(3-hexylthiophene)–[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester blends with highly stable morphology,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 31, pp. 15586–15591, 2012.
- [389] C. M. Zhang *et al.*, “The effect of post-annealing on the interface between the aluminum electrode and the active layer in polymer/fullerene solar cells,” *Appl. Phys. A*, vol. 117, no. 3, pp. 1335–1341, 2014.
- [390] X. Yang *et al.*, “Suppressing Thermally Induced Fullerene Aggregation in Organic Solar Cells by Employing Plastic Network,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 18, pp. 9843–9851, 2018.
- [391] P. A. Troshin *et al.*, “Material Solubility-Photovoltaic Performance Relationship in the Design of Novel Fullerene Derivatives for Bulk Heterojunction Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 5, pp. 779–788, 2009.
- [392] W. Chen *et al.*, “Hierarchical Nanomorphologies Promote Exciton Dissociation in Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 9, pp. 3707–3713, 2011.

- [393] O. Ghazy, "Preparation and Characterization of P3H:PCBM Blend Nanoparticles and Their Plasmonic Modification," *Macromol. Symp.*, vol. 352, no. 1, pp. 25–32, 2015.
- [394] F. Bencheikh *et al.*, "Study of Optical Properties and Molecular Aggregation of Conjugated Low Band Gap Copolymers: PTB7 and PTB7-Th," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 43, pp. 24643–24648, 2015.
- [395] S. Kim *et al.*, "New Insights into the Photodegradation Mechanism of the PTB7-Th Film: Photooxidation of π -Conjugated Backbone upon Sunlight Illumination," *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 5, pp. 2762–2770, 2020,
- [396] H. Hu *et al.*, "Sn-Pb Mixed Perovskites with Fullerene-Derivative Interlayers for Efficient Four-Terminal All-Perovskite Tandem Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 12, p. 2107650, 2022.
- [397] A. Kaim *et al.*, "Thermal imaging and deep optical and electrochemical study of C70 fullerene derivatives with thiophene, pyrrolidine or indene moieties along with electropolymerization with thiophene substituted imine: Blends with P3HT and PTB7," *Electrochim. Acta*, vol. 426, p. 140741, 2022.
- [398] C. Kästner *et al.*, "Polymer BHJ solar cell performance tuning by C60 fullerene derivative alkyl side-chain length," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 50, no. 22, pp. 1562–1566, 2012.
- [399] S. Bai *et al.*, "Planar perovskite solar cells with long-term stability using ionic liquid additives," *Nature*, vol. 571, no. 7764, pp. 245–250, 2019.
- [400] D. Bartesaghi *et al.*, "Compatibility of PTB7 and [70]PCBM as a Key Factor for the Stability of PTB7:[70]PCBM Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 13, p. 1502338, 2016.
- [401] P. Romero-Gomez *et al.*, "Enhanced stability in semi-transparent PTB7/PC71BM photovoltaic cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 137, pp. 44–49, 2015.
- [402] L. Duan and A. Uddin, "Progress in Stability of Organic Solar Cells," *Adv. Sci.*, vol. 7, no. 11, p. 1903259, 2020,
- [403] R. Fan *et al.*, "Enhanced performance of polymer solar cells based on PTB7-Th:PC71BM by doping with 1-bromo-4-nitrobenzene," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 42, pp. 10985–10990, 2017.
- [404] K. Rahimi *et al.*, "Light absorption of poly(3-hexylthiophene) single crystals," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 22, pp. 11121–11123, 2014.
- [405] S. Holliday *et al.*, "High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor," *Nat. Commun.*, vol. 7, no. 1, p. 11585, 2016.
- [406] J.-H. Kim *et al.*, "Bulk heterojunction solar cells based on preformed polythiophene nanowires via solubility-induced crystallization," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 35, pp. 7398–7405, 2010,
- [407] Z. Fei *et al.*, "Influence of Backbone Fluorination in Regioregular Poly(3-alkyl-4-fluoro)thiophenes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 21, pp. 6866–6879, 2015.
- [408] L. Li, G. Lu, and X. Yang, "Improving performance of polymer photovoltaic devices using an annealing-free approach via construction of ordered aggregates in solution," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 17, pp. 1984–1990, 2008.
- [409] K. Zuo *et al.*, "PTB7-Th-Based Organic Photovoltaic Cells with a High VOC of over 1.0 V via Fluorination and Side Chain Engineering of Benzotriazole-Containing Nonfullerene Acceptors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 16, pp. 18764–18772, 2022.
- [410] S. Wang *et al.*, "Encapsulation of MEH-PPV:PCBM Hybrids in the Cores of Block Copolymer Micellar Assemblies: Photoinduced Electron Transfer in a Nanoscale Donor–Acceptor System," *Langmuir*, vol. 32, no. 1, pp. 329–337, 2016.
- [411] Y. Wang *et al.*, "Improvement of Exciton Collection and Light-Harvesting Range in Ternary Blend

- Polymer Solar Cells Based on Two Non-Fullerene Acceptors,” 2020,
- [412] D. Kroh *et al.*, “Identifying the Signatures of Intermolecular Interactions in Blends of PM6 with Y6 and N4 Using Absorption Spectroscopy,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 44, p. 2205711, 2022.
 - [413] Z.-C. Wen, H. Yin, and X.-T. Hao, “Recent progress of PM6:Y6-based high efficiency organic solar cells,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 23, p. 100921, 2021.
 - [414] X. Xu *et al.*, “Highly efficient non-fullerene organic solar cells enabled by a delayed processing method using a non-halogenated solvent,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, no. 11, pp. 4381–4388, 2020,
 - [415] Y. Sun *et al.*, “Inverted Polymer Solar Cells Integrated with a Low-Temperature-Annealed Sol-Gel-Derived ZnO Film as an Electron Transport Layer,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 14, pp. 1679–1683, 2011.
 - [416] Z. Liu *et al.*, “Fabrication of ZnO interface layer from a novel aqueous sol-gel precursor solution for organic solar cells,” *Synth. Met.*, vol. 274, p. 116737, 2021.
 - [417] B. J. Richardson *et al.*, “High efficiency PTB7-based inverted organic photovoltaics on nano-ridged and planar zinc oxide electron transport layers,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 10, pp. 5563–5571, 2015.
 - [418] J.-H. Tsai *et al.*, “Significant increase in current density of inverted polymer solar cells by induced-crystallization of sol-gel ZnO embedded with ZnO-NP,” *Org. Electron.*, vol. 86, p. 105891, 2020,
 - [419] C.-C. Lin, S.-K. Tsai, and M.-Y. Chang, “Spontaneous growth by sol-gel process of low temperature ZnO as cathode buffer layer in flexible inverted organic solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 46, pp. 218–225, 2017.
 - [420] X. Zhang *et al.*, “Effect of Crystallinity Modulation between Electron Transport Layer and Photo-Generation Materials on ZnO-Based Polymer Solar Cells,” *Energy Technol.*, vol. 7, no. 2, pp. 263–268, 2019.
 - [421] J. Wang *et al.*, “Efficient polymer solar cells employing pure ZnO cathode interlayers without thickness-dependent and light-soaking effect and negligible electrode selection,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 31, pp. 25744–25750, 2016.
 - [422] P. Fan *et al.*, “Polymer-Modified ZnO Nanoparticles as Electron Transport Layer for Polymer-Based Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 32, p. 2002932, 2020,
 - [423] H. Frankenstein *et al.*, “Atomic layer deposition of ZnO electron transporting layers directly onto the active layer of organic solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 64, pp. 37–46, 2019.
 - [424] E. Polydorou *et al.*, “Improved Stability of Polymer Solar Cells in Ambient Air via Atomic Layer Deposition of Ultrathin Dielectric Layers,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 18, p. 1700231, 2017.
 - [425] H. Aqoma *et al.*, “11% Organic Photovoltaic Devices Based on PTB7-Th: PC71BM Photoactive Layers and Irradiation-Assisted ZnO Electron Transport Layers,” *Adv. Sci.*, vol. 5, no. 7, p. 1700858, 2018.
 - [426] X. Dong *et al.*, “The effect of ALD-Zno layers on the formation of CH₃NH₃PbI₃ with different perovskite precursors and sintering temperatures,” *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 92, pp. 14405–14408, 2014.
 - [427] K.-M. Lee *et al.*, “Thickness effects of ZnO thin film on the performance of tri-iodide perovskite absorber based photovoltaics,” *Sol. Energy*, vol. 120, pp. 117–122, 2015.
 - [428] A. A. A. Torimtubun *et al.*, “Study of the Degradation of PTB7-Th:PC70BM-based Solar Cells using TiOx as Electron Transport Layers under Ambient Environment,” in *2020 IEEE Latin America Electron Devices Conference (LAEDC)*, 2020, pp. 1–4.