

Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова

УДК 535.215, 539.23, 535.3, 538.9

На правах рукописи

ЗАВГОРОДНИЙ АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**Фотоэлектрические процессы в композитных наноструктурированных
пленках полупроводниковый полимер–фталоцианин**

6D060400 – Физика

Диссертация на соискание степени доктора
философии (PhD)

Научные консультанты:
кандидат физико-математических наук,
профессор
А.К. Аймуханов

доктор физико-математических наук,
профессор
Т.Н. Копылова

Республика Казахстан
Караганда, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ГЕНЕРАЦИЯ И ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ	9
1.1 Органические полупроводники	9
1.2 Полупроводниковые металлоорганические комплексы	16
1.3 Поли - π -сопряженные (поликонъюгированные) полимеры	19
1.4 Фотоэлектрические процессы в полимерных солнечных ячейках	25
1.5 Инвертированные полимерные солнечные элементы.....	33
1.6 Нанокompозитные полимерные солнечные элементы	34
2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	38
2.1 Объекты исследования	38
2.2 Методика приготовления образцов.....	39
2.2.1 Получение тонких пленок и нанолент фталоцианина.....	39
2.2.2 Методика получения полимерных и нанокompозитных солнечных ячеек.	41
2.3 Методика исследования морфологии и структуры образцов.....	44
2.4 Измерение спектров поглощения и квантовой эффективности	44
2.5 Установка для измерения ВАХ в магнитном поле	44
2.6 Измерение спектров импеданса.....	46
3 ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА	49
3.1 Влияние размерного ограничения на спектры поглощения пленок фталоцианинов	49
3.2 Фотовольтаические и электрофизические характеристики тонких пленок.....	56
3.3 Влияние размерности системы на магнитные эффекты пленок фталоцианина	63
4 ГЕНЕРАЦИЯ И ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ ...	65
4.1 Структурно-оптические свойства нанокompозитных полимерных солнечных ячеек ИТО/Pedot:PSS/P3HT:PCBM:MPc/Al	65
4.2 Влияние примесей нанолент MPc на фотоэлектрофизические процессы в нанокompозитных полимерных ячейках ИТО/Pedot:PSS/P3HT:PCBM:MPc/Al	68
4.3 Исследование влияния нанолент фталоцианинов на морфологию поверхности и спектры поглощения полимерных солнечных элементов на основе бесфуллеренового акцептора	73
4.4 Фото и электрофизические свойства фотоактивного слоя РТВ7-Th:ITIC с добавками нанолент MPc	76
4.5 Роль нанолент фталоцианинов в генерации и транспорте носителей заряда в полимерных солнечных элементах с инвертированной структурой	81

4.6 Влияние магнитного поля на параметры ВАХ нанокomпозитных солнечных ячеек.....	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	90
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	91
ПРИЛОЖЕНИЕ А	108

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

СЯ	солнечная ячейка
СЭ	солнечный элемент
ВАХ	вольтамперная характеристика
АСМ	атомно-силовой микроскоп
КПД	коэффициент полезного действия
FF	фактор заполнения (fill factor)
MFE	эффект влияния магнитного поля (magnetic field effect)
НСМО	низшая свободная молекулярная орбиталь
ВЗМО	высшая занятая молекулярная орбиталь
ITO	оксид индия-олова (indium tin oxide)
QE	квантовая эффективность (quantum efficiency)
XRD	рентгеновская дифракция (X-Ray Diffraction)
NWs	наноленты (nanowires)

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. В настоящей работе приведены результаты исследования генерации и транспорта носителей заряда в нанокompозитных полимерных солнечных элементах. Исследовано влияние размерности на оптические и электрофизические параметры нанолент. Показано, что наблюдаемые уширения В и Q полос и батохромный сдвиг максимумов в спектрах поглощения связаны образованием α -, β - и χ -фаз в наноструктурах фталоцианина. Установлено, что увеличение тока короткого замыкания и отрицательного магнитного эффекта связано с размерными эффектами в нанолентах. Изучено влияние нанолент фталоцианинов на эффективность генерации и транспорта носителей заряда в композитной ячейке PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:MPc и PEDOT:PSS/PTB7-TN:ITIC:MPc. Установлено, что внедрение нанолент фталоцианинов и его металлокомплексов в фотоактивный слой приводит к росту оптической плотности пленки, повышению степени кристаллизации и фотовольтаических характеристик нанокompозитных органических солнечных ячеек.

Актуальность темы. Фотопроводящие органические материалы, используемые в настоящее время в фотовольтаических системах, чрезвычайно многообразны по химической природе. Цель многочисленных исследований в этом перспективном научном направлении заключается в создании упорядоченных молекулярных ансамблей, базирующихся на ароматических и гетероароматических соединениях с электронодонорными и электроноакцепторными свойствами, способных к образованию комплексов с переносом заряда, интенсивно поглощающих излучение ультрафиолетового, видимого и инфракрасного диапазонов спектра. Именно они являются основой материалов молекулярной электроники, фотоэлектрических преобразователей с достаточно высокими электрофизическими и оптическими характеристиками и длительными сроками эксплуатации.

Разработка полимерных нанокompозитных солнечных ячеек является одним из способов повышения эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую. В таких пленках допирование полимерной матрицы наноразмерными органическими материалами позволяет создать гибридный слой, в котором проводимость полимерного материала будет сочетаться с высокими оптическими и электрическими свойствами органических наноструктур. Следует отметить, что преимуществом данных композитных материалов является упрощенный процесс изготовления солнечного элемента.

Одним из перспективных классов макрогетероциклических соединений являются металлофталоцианины, которые обладают высокой фотопроводимостью, каталитической активностью, химически и термически стабильны, большинство из них легко образуют упорядоченные тонкие пленки. Также стоит отметить, что металлофталоцианины, при допировании полимерной матрицы оказывают сильное

влияние на степень кристалличности полимерной пленки. Обладая высокой подвижностью носителей заряда и эффективностью преобразования световой энергии, металлофталоцианины применяются в качестве перспективных материалов для композитных фотоэлектрических преобразователей.

Сильное влияние на эффективность органических фотопреобразователей оказывает морфология пленок. Под морфологией понимают образование отдельных фаз донорного и акцепторного компонентов активного слоя, а также взаимное упорядочивание этих фаз. Принято считать, что оптимальным является размер доменов, близкий к длине свободного пробега экситонов в данном материале. При меньшем размере доменов эффективность разделения зарядов может даже возрасти, но будет затруднен транспорт зарядов к электродам. Основной причиной низких показателей пленочных солнечных элементов является склонность к агрегации и низкая растворимость активных соединений, так как кристаллизация компонентов в ячейке приводит к образованию поликристаллических доменов.

Таким образом, исследование влияния структурных особенностей донорно-акцепторных систем в нанокompозитных солнечных ячейках представляет, как фундаментальный, так и практический интерес. Во-первых, изучение оптических и электрофизических свойств наноструктур позволят оценить влияние (дефектность, изменение степени кристаллизации, изменение оптических свойств и др.) на активный слой полимера при допировании. Во-вторых, позволят оптимизировать электротранспортные, а также фотовольтаические показатели нанокompозитных солнечных ячеек.

Целью диссертационного исследования является исследование влияния структурных особенностей донорно-акцепторных систем на эффективность генерации и транспорта носителей заряда в нанокompозитных полимерных солнечных ячейках.

Для достижения поставленной цели в процессе выполнения работы решались следующие **задачи**:

- получение твердых пленок фталоцианинов методом вакуумно-термического напыления;
- синтез нанолент фталоцианина и его металлокомплексов методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы;
- исследование влияния размерного эффекта на генерацию и транспорт носителей заряда фталоцианинов;
- получение нанокompозитных солнечных ячеек на основе фуллерена РЗНТ:PCBM и бесфуллереновых производных РТВ7-Th:ITIC, допированных нанолентами;
- исследование процессов транспорта и рекомбинации носителей заряда в полимерных солнечных ячейках, допированных нанолентами;

– исследование влияния магнитного поля на канал транспорта зарядов в наноструктурах фталоцианинов и нанокompозитных полимерных солнечных ячейках.

Объектами исследования являлись твердые пленки и наноленты фталоцианина и его металлокомплексов. Нанокompозитные полимерные солнечные ячейки P3HT:PCBM и PTV7-Th:ITIC, допированные нанолентами.

Методы исследования: Экспериментальные исследования проводились методами оптической спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, вольтамперометрии, импедансной спектроскопии и рентгеновской дифракции.

Научная новизна включает следующее:

1. Определены технологические условия получения нанолент фталоцианинов методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы. Установлена связь между наблюдаемыми спектрами поглощения твердых пленок и нанолент фталоцианина.

2. Впервые показано влияние размерного эффекта на эффективность генерации и транспорта носителей заряда во фталоцианинах.

3. Впервые установлено, что модуляция внешним магнитным полем уменьшает вероятность образования биполяронов, и с уменьшением размерности системы за счет высокой вероятности столкновения поляронов, значительно проявляется эффект «спиновой блокировки» при модулировании внешним магнитным полем.

4. Впервые определена роль нанолент фталоцианинов на эффективность генерации и транспорта носителей заряда в композитной ячейке на основе фуллереновых (P3HT:PCBM) и бесфуллереновых (PTV7-Th:ITIC) акцепторов.

5. Исследовано влияние магнитного поля на фототок в композитных фуллереновых и бесфуллереновых ячейках. Установлено, что модуляция магнитным полем блокирует каналы транспорта заряда «донор-Pedot:PSS» и «донор-NWsMPC-Pedot:PSS» полимерного солнечного элемента.

Положения, выносимые на защиту

1. Размерные ограничения оказывают влияние на эффективность генерации и транспорта носителей заряда во фталоцианинах.

2. Внедрение нанолент фталоцианинов в фотоактивный слой способствует повышению степени кристаллизации пленки, усилению поглощения света и инжекции дырок на токосъемный электрод СЭ.

3. При модуляции внешним магнитным полем тока короткого замыкания нанолент MPC сильнее проявляется эффект «спиновой блокировки». Наблюдаемый отрицательный магнитный эффект в полимерных нанокompозитных СЯ связан с блокированием каналов транспорта дырок «донор-Pedot:PSS» и «донор-NWs-Pedot:PSS».

Личный вклад диссертанта. Автором выполнены работы по получению наноструктур фталоцианина и конструированию нанокompозитных солнечных

ячеек. Выполнены оптические и рентгенофазовые измерения. Исследована морфология поверхности полученных наноструктур и пленок на атомно-силовом микроскопе. Измерены спектры импеданса, ВАХ и квантовая эффективность солнечных ячеек. Проведена компьютерная обработка результатов экспериментальных измерений. Анализ полученных результатов и выводы работы в целом, а также подготовка и написание статей выполнены совместно с научными консультантами.

Связь работы с научно-исследовательскими программами. Диссертация выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательской работы по Программам фундаментальных исследований, координируемых Министерством образования и науки Республики Казахстан: «Разработка фотопреобразователя солнечной энергии на основе полупроводникового полимера и металлофталоцианинов» (№ 544-Ф-19, 2019 г.), «Разработка фотопреобразователя солнечной энергии на основе органических полупроводниковых нанокмозитов» (ИРН AP08856176, 2020 г.).

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях: VIII международная конференция по фотонике и информационной оптике (НИЯУ МИФИ, 2019); 18th IUPAC International Symposium on Macromolecular-Metal Complexes (Russia, Moscow, June 10-13, 2019); Материалы 11-й Международной научной конференции «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент» (Караганда, 2019); IX международная конференция по фотонике и информационной оптике: (НИЯУ МИФИ, 2020); Труды международной научно-практической конференции «Ауэзовские чтения – 18: духовное наследие великого Абая Кунанбаева (Шымкент, 2020); Материалы международной научно-практической конференции «Аль-Фараби в современном казахстанском контексте», посвященной 1150-летию Абу Насра аль-Фараби (Караганда, 2020).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 4 работы в журналах, индексируемых в базах Clarivate Analytics, 1 работа в Scopus, и в 4 изданиях, рекомендуемых ККСОН РК.

Практическая значимость работы заключалась в следующем: определены оптимальные параметры органического фотопреобразователя (структурные особенности, технология получения), обеспечивающие высокий показатель КПД и квантовой эффективности. Разработка композитных солнечных элементов имеет перспективу для создания легких, технологичных и дешевых в массовом производстве автономных источников электроснабжения широкого круга электронных приборов и устройств.

Структура и объем диссертации. Структура диссертационной работы определена поставленными задачами и состоит из введения, 4 разделов, заключения, библиографии и приложения. Она изложена на 109 страницах машинописного текста, иллюстрируется 55 рисунками, 12 таблицами, содержит список использованной литературы из 210 наименований.

1 ГЕНЕРАЦИЯ И ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Исследование генерации и транспорта носителей заряда в органических полупроводниках является актуальным на сегодняшний день. Это связано с тем, что они обладают невысокой стоимостью, недорогой технологией изготовления и по сравнению с традиционными неорганическими полупроводниками. Органические полупроводники нашли широкое применение в квантовой электронике, биологии, медицине, а также при разработке сенсоров, датчиков и преобразователей [1–3]. К ним относятся различные температурные и газовые сенсоры, датчики давления и электромагнитного излучения.

Однако, исследования влияния структурных особенностей молекулярных кластеров на эффективность генерации, разделения зарядов и транспорт сохраняет свою актуальность при разработке органических полупроводниковых приборов.

1.1 Органические полупроводники

В настоящее время широкий спектр органических полупроводников интенсивно исследуется для применения в органической электронике (ОЭ), главным образом из-за растущей необходимости замены кремния (Si) на альтернативные экономически выгодные материалы [4–10]. Солнечные элементы на основе полупроводников, таких как Si, Ge, GaAs, GaInP и т.д., имеют высокие значения эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую. Однако, помимо данного преимущества, они имеют существенный недостаток – высокую стоимость производства. Например, для получения поликристаллического кремния высокой степени чистоты требуется моносилан, который, в свою очередь, также нуждается в тщательной очистке. Очистка моносилана требует перегонки при охлаждении жидким азотом и гелием до сверхнизких температур, что увеличивает стоимость кремния. Гораздо дешевле в производстве обходятся солнечные элементы на основе CdTe/CdS. Несмотря на это, в производственном цикле имеется огромный недостаток – высокая токсичность кадмия и соединений на его основе. К недостаткам аморфного кремния следует отнести фотоиндуцированную деградацию, именуемую эффектом Стеблера-Вронского [11]. Также существенными потерями материалов высокой стоимости являются процессы обработки, шлифовки и резки в процессе создания СЭ.

Для эффективного поглощения и дальнейшего преобразования солнечной энергии толщина дорогостоящих материалов солнечного элемента на основе кремния должна достигать сотен микрометров, против сотни нанометров для органических полупроводников. Перечисленные выше недостатки кремния влекут за собой затраты технологического процесса при производстве СЭ и, как следствие, высокую стоимость преобразованного ватта мощности.

В отличие от кремния, органические полупроводники имеют дополнительную особенность, такую как химическая модификация органических молекул функциональными группами в процессе синтеза. Это приводит к увеличению функциональных возможностей, что делает органические полупроводники более значимыми и привлекательными в современном мире. Например, можно произвести синтез молекулы для растворимости в определенном растворителе, с определенным цветом излучения, с прогнозируемой молекулярной упаковкой. Некоторые уникальные свойства проявляющиеся в результате модификации молекулярных конструкций на сегодняшний день применяются в промышленном масштабе.

Органические полупроводники принято разделять на два основных класса: полимеры и материалы с низким молекулярным весом [12]. Характерной особенностью данных классов являются p_z -орбитали sp^2 -гибридизованных атомов углерода в молекулах, которые образуют общую сопряженную p -электронную систему. В отличие от σ -связей, лежащих в основе молекул, значительно слабее проявляется π -связь. В результате чего, $\pi - \pi^*$ переходы, обладающие шириной запрещенной зоны, находящейся между 1,5 и 3 эВ, являются самыми низкими электронными возбуждениями сопряженных молекул. Эти $\pi - \pi^*$ переходы отвечают за появление наблюдаемых полос поглощения и излучения в видимой области спектра. Присутствие отводящих и электродонорных групп в структуре молекул, оказывают влияние на электронные свойства. Способ формирования тонких пленок для полимеров и материалов с низким молекулярным весом различаются. Наиболее распространенным методом нанесения небольших молекул на поверхность подложки являются методы термического напыления или осаждение из паровой фазы, в то время как пленки на основе сопряженных полимеров формируются из раствора. Кроме этого, ряд низкомолекулярных материалов в процессе синтеза может формировать монокристалл, что позволяет изучать собственные электронные свойства на таких модельных системах.

Начиная с 1980-х годов подвижность носителей заряда в органических полупроводниках превзошла численное значение в аморфном кремнии [13]. Одними из преимуществ по сравнению с кремнием стоит отметить удобную печать органических материалов с использованием трафаретной [14], струйной [15–17] и микроконтактной печати [18,19], исключая при этом высоковакуумные технологии [20–23]. Благодаря этим возможностям органических полупроводников были усовершенствованы технологии для изготовления гибких и прозрачных устройств [24–26] с использованием пластиковых подложек, на поверхности которых возможно одновременно интегрировать светодиоды и органические солнечные элементы.

Ввиду того, что кристаллические полупроводники являются идеальной платформой для изучения свойств собственного переноса заряда, были проведены исследования по синтезу кристаллических органических полупроводников [27–30].

Дальнейшие исследования, ориентированные на повышение кристалличности материала, показали значительный рост подвижности носителей заряда. Например, очень низкие значения подвижностей, измеренные в более ранних образцах кристаллического руберена и пентацена, варьировались в диапазоне от 0,001 до 0,1 см²/Вс [31]. В дальнейшем в данных образцах при комнатной температуре значения подвижности были увеличены до 20 см²/Вс. Высокое значение подвижности (400 см²/Вс) было получено в образцах нафталина при 10 К [32]. Повышение значения подвижности носителей заряда дало толчок к использованию органических полупроводников в технологиях OLED [33–35], солнечных элементах [36–39] и органических полевых транзисторах (OFET) [40–42]. В настоящее время при разработке элементов молекулярной электроники активно используются сопряженные органические молекулы, обладающие особыми характеристиками, такими как перестраиваемая ширина запрещенной зоны, окислительно-восстановительные потенциалы и высокие электротранспортные показатели. Безусловно, в ближайшем будущем данные перспективные материалы станут основой для развития недорогой тонкопленочной и гибкой электроники, солнечных элементов, газовых сенсоров и основой для различных технологий.

Перенос заряда и полупроводниковые свойства полимеров весьма чувствительны к морфологии полимерных цепей и локальному структурному упорядочиванию внутри пленки. Таким образом, структурный и энергетический беспорядок в сопряженных полимерных системах важны для описания переноса заряда с участием различных механизмов и электронных процессов. За последние десятилетия были предложены несколько транспортных моделей для органических полупроводников, но, несмотря на быстроразвивающийся прогресс в области органической электроники, однозначная модель еще не разработана [43]. Кратко рассмотрим каждую из моделей.

Поляронная модель основана на взаимодействии иона с электрон-фононной системой полупроводника. Полярон представляет собой квазичастицу, которая образуется при деформации решетки из-за носителя заряда. Скорость перескока носителей из занятого i в незанятое j локализованное донорное состояние зависит от высоты энергетического барьера $E_j - E_i$ и может быть выражена как

$$\vartheta_{i \rightarrow j} \propto \frac{1}{\sqrt{E, T}} \exp \left[-\frac{(E_j - E_i + E_r)^2}{4E_r kT} \right], \quad (1)$$

где E_r – энергия внутримолекулярной реорганизации. Заряды перемещаются скачкообразно между соседними участками в результате термической активации и обладают подвижностью, которая зависит от поля (F) и температуры (T):

$$\mu = \mu_0 \exp \left[-\frac{E_r}{4kT} - \frac{(aF)^2}{4E_r kT} \right] \frac{\sinh \left(\frac{aF}{2kT} \right)}{\frac{aF}{2kT}}, \quad (2)$$

где μ_0 слабо зависит от температуры. Однако, согласно теории Маркуса, вклад поляронов в активацию подвижности незначителен. Активация подвижности в этой модели составляет 25–75 мэВ, а в неупорядоченной модели – 420 мэВ.

Другой моделью, используемой для учета низкой подвижности в аморфных органических материалах, является модель множественного захвата и высвобождения. Ловушки – это уровни, локализованные на дефектах решетки или примесях, на которых иммобилизованы носители заряда. Эти ловушки могут быть глубокими ловушками, которые расположены вблизи центра запрещенной зоны, или мелкими ловушками, расположенными вблизи зоны проводимости или валентной зоны.

Влияние этих состояний на перенос заряда зависит от их энергии. Если энергия локализованного состояния отделена от края подвижности более чем на несколько $k_B T$, состояние действует как глубокая ловушка: заряд, случайно захваченный в глубокую ловушку, не может быть освобожден тепловыми возбуждениями. Модель множественного захвата и высвобождения, разработанная для гидрогенизированного аморфного кремния (a-Si:H) Ле Комбером и Спиром, была использована Горовицем и др. для объяснения транспорта в FET транзисторах на основе секситиофена. Эта модель предполагает экспоненциальное распределение энергетических состояний внутри запрещенной зоны. Введенные заряды или заряды, которые уже присутствуют в органическом полупроводнике, захватываются в локализованные состояния с вероятностью, близкой к единице, а затем высвобождаются в результате процесса термической активации. Дрейфовая подвижность μ_D определяется выражением

$$\mu_D = \mu_0 \alpha \exp \left[-\frac{E_T}{k_B T} \right], \quad (3)$$

где μ_0 – подвижность на краю зоны, α – отношение эффективной плотности состояний на краю зоны проводимости к плотности ловушек, а E_T – энергия состояния ловушки. Согласно данной теории было продемонстрировано, что транспорт носителей зависит от уровня энергии состояния ловушки, температуры и приложенного напряжения.

В предыдущей модели, как указано выше, сделано предположение, что большая часть носителей заряда захвачена в локализованных состояниях. Тогда количество высвобождаемых носителей заряда на транспортный уровень расширенного состояния (концепция, близкая к валентной зоне для полупроводников р-типа) зависит от температуры, напряжения на затворе и уровня энергии локализованных состояний. Однако, хотя перенос расширенного состояния

может происходить в высокоупорядоченных молекулярных пленках, напыленных в вакууме, по мнению Горовица такого поведения не ожидается в аморфных органических пленках, где носители заряда сильно локализованы. В 1998 году Виссенберг и Маттерс предложили модель скачкообразной перестройки диапазона (*Variable Range Hopping Model – VRH*). Согласно данной модели, носитель заряда способен осуществлять прыжок на большое расстояние с низкой энергией активации, либо на небольшое расстояние с высокой энергией активации. Плотность локализованных состояний в рассматриваемой системе оказывает сильное влияние на транспорт носителей заряда, который зависит от температуры. Например, в полимерном полевом транзисторе напряжение, приложенное на затвор, способствует накоплению заряда в зоне полупроводникового слоя. Этот заряд занимает состояние с относительно высокой энергией накопления способен заполнить нижележащие состояния. В результате чего, для перехода к соседнему состоянию заряды, в среднем затрачивают меньшее количество энергии активации. Увеличение значения напряжения, приложенного на затвор, способствует повышению подвижности носителей заряда.

Для выяснения механизма образования носителей заряда с участием возбужденных синглетных и триплетных состояний в органических полупроводниках наряду с традиционными оптическими и электрическими методами стали широко использоваться новые методы, основанные на влиянии внешнего магнитного поля на фотоэлектрические процессы. Специфичность влияния магнитного поля позволяет судить о роли спиновых состояний в процессе генерации и переноса носителей заряда [44].

Область органической спинтроники тесно связана со спиновой физикой и эффектами магнитного поля (MFE) в органических материалах.

Возможные механизмы образования носителей заряда разделены на три категории: взаимодействие поляронов с одноименным зарядом с образованием биполяронов, взаимодействие поляронов с противоположным знаком заряда с последующим образованием экситонов и взаимодействие триплетных экситонов с поляронами или с другими триплетными экситонами. Эти механизмы называются биполяронным, электронно-дырочным (e-h) и триплетно-поляронным механизмами соответственно. Рассмотрим более подробно каждый из механизмов [45]. На рисунке 1 приведена схема переноса носителей заряда в органическом полупроводнике.

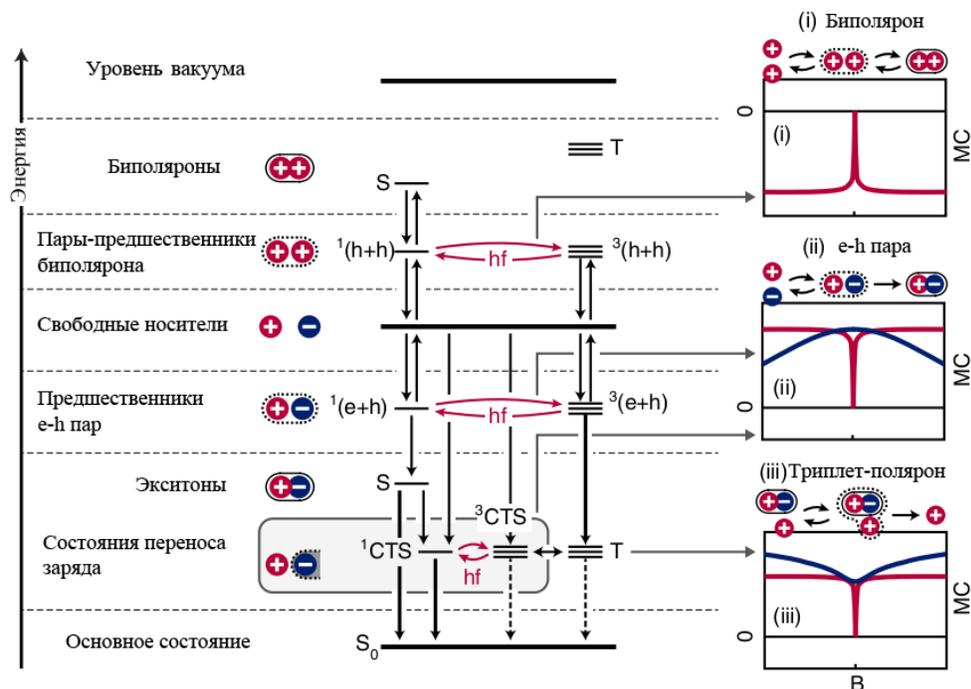


Рисунок 1– Механизмы переноса заряда в полимере

В левой части рисунка изображены возможные поляронные пары в зависимости от уровня энергии в органическом полупроводнике. Свободные носители заряда способны образовывать пары в синглетной или триплетной конфигурации. Из данного состояния пара носителей заряда может переходить в синглетный или триплетный экситон, в синглетный биполярон, либо обратно диссоциировать на свободные носители заряда.

Управляемые магнитным полем переходы между парами синглетных и триплетных состояний-предшественников могут проявлять эффект слабого поля (LFE) на ток, проходящий через органический полупроводник. В биполяронном механизме внешнее магнитное поле будет уменьшать ток за счет спиновой блокировки. Данный эффект возможен в синглетном состоянии, в то время как этот процесс маловероятен в триплетном состоянии. При малых значениях магнитного поля эффект спиновой блокировки минимизируется благодаря смешиванию спиновых состояний (изогнутые стрелки на рисунке 1). Повышение значения магнитного поля увеличивает эффект спиновой блокировки т.к. уменьшается количество случайных перестолкновений. Таким образом, биполяронный механизм приводит к отрицательной магнитопроводимости.

В следующей модели электронно-дырочной пары (далее e–h-пары), предложенной Пригодиным [46], критическое взаимодействие происходит между слабо связанными кулоновскими парами-предшественниками, из которых в дальнейшем образуются e–h-пары, как показано на рисунке 1. Эти пары образуются статистически в соотношении $^1(e+h):^3(e+h)$ 1:3. Данные пары способны

диссоциировать с образованием свободных поляронов, помимо этого также могут взаимодействовать с образованием экситона, и в дальнейшем способны перейти в основное состояние. В случае, если по крайней мере одна из реакций, описанных выше, является спиновой, магнитное поле будет оказывать влияние на ток. Пригодин и соавторы вывели зависящую от магнитного поля скорость рекомбинации, которая затем была связана с так называемой рекомбинационной подвижностью μ_r . Авторы предположили о существовании различной скорости рекомбинации в синглетном и триплетном состояниях. Таким образом, меньшее значение рекомбинации достигается при меньшем смещении из-за магнитного поля. В случае с ограниченным пространственным зарядом (SCL) уменьшение значения рекомбинации приводит к большему току вследствие компенсации положительного и отрицательного пространственного заряда и, таким образом, приводит к положительной магнитопроводимости.

Однако, в органических фотоэлектрических элементах, $e-h$ пары представляют собой комплекс переноса заряда, где диссоциация становится относительно большой. В таком случае механизм $e-h$ пар может привести к большим значениям магнитного эффекта.

Рассмотрим триплетно-поляронный механизм, впервые предложенный Пратиткумаром Десаи [47]. В данной модели триплетные экситоны способны рассеиваться на поляронах, уменьшая подвижность свободных носителей заряда и значение тока. Известно, что триплетные экситоны имеют намного более длительное время жизни, чем синглетные экситоны. В таком случае их концентрация может стать достаточно большой, чтобы эти реакции проявляли значительный эффект. При приложении магнитного поля образуется меньше триплетных экситонов и, таким образом, увеличивается ток, вызывая тем самым положительную магнитопроводимость. Следует отметить, что на значение тока влияет реакция триплетов с поляронами. Низкое значение магнитного эффекта (LFE – low field effect) возникает в результате магнитно-полевого образования триплетных экситонов. Следовательно, сверхтонкое индуцированное спиновое смещение пар предшественников электронно-дырочных подсистем, как показано на рисунке 1, является важнейшим компонентом механизма триплет-полярон.

В литературе были предложены другие модели, основанные на перемешивании спиновых компонент за счет сверхтонкого взаимодействия. В основном эти модели являются различными реализациями одного из механизмов, описанных выше. Например, Хармон и Флэтт [48] в 2012 году предложили модель, которая представляет собой перколяционную реализацию механизма спиновой блокировки или биполарона, в то время как Ху и Ву [49] комбинировали смешивание $e-h$ -пары с триплет-поляронными взаимодействиями и включали процессы диссоциации. Также в литературе были представлены совершенно другие механизмы, такие как отклонение силы Лоренца, скачкообразное магнитосопротивление или такие эффекты, как слабая локализация и сжатие

волновой функции. Однако для органических материалов, которые состоят из низкомолекулярных органических полупроводников, используемых в данной работе, вышеописанные процессы не имеют большого значения. Подводя итог, можно сделать вывод о том, что три механизма переноса заряда, описанные выше, являются наиболее значимыми для проведения анализа экспериментов данной работы.

1.2 Полупроводниковые металлоорганические комплексы

Металлофталоцианины представляют собой класс макрогетероциклических соединений, который позволяет выделить их среди многообразия полупроводников. В настоящее время в научной литературе имеется большое количество работ по химии и физике фталоцианинов. Особенностью фталоцианинов является то, что эти соединения обладают химической и термической стабильностью, каталитической активностью и позволяют сформировать упорядоченные тонкие пленки [50]. Известно, что фталоцианины обладают высокой чувствительностью электрофизических характеристик к газам различной природы, поэтому они используются при создании газовых сенсоров [51]. Кроме того, металлофталоцианины широко используются при создании элементов молекулярной электроники и перспективных материалов для фотоэлектрических преобразователей [52,53]. Таким образом, фталоцианин и его металлокомплексы нашли обширное применение в различных областях науки и техники, а также имеют широкий научный интерес.



Рисунок 2 – Структурная формула (а) безметального фталоцианина (H₂Pc) и его металлокомплекса, где М – ион металла (б)

По химическому строению фталоцианины близки к порфиринам – большому биологическому классу органических веществ и подобно им способны образовывать металлокомплексы. Фталоцианин и его металлокомплексы в чистом виде не встречаются в природе и являются искусственно синтезированными красителями.

На рисунке 2 показана структурная формула фталоцианина и его металлокомплекса.

Фталоцианины представляют собой высшие гетероциклические соединения, которые состоят из изоиндольных бенз[с]пиррольных колец, соединенных между собой sp^2 -гибридизованным атомом азота, образующих внутреннюю π -систему. Физические и химические свойства металлофталоцианинов сильно зависят от центрального иона металла, расположенного внутри π -системы фталоцианинового кольца. В качестве центрального атома могут выступать различные металлы, наиболее распространенными являются Cu, Zn, Co и Pb. В настоящее время исследовано более 70 разнообразных металлокомплексов фталоцианина. Металлокомплексы используются в качестве различных пигментов и красителей. Наиболее важным из различных металлокомплексов является фталоцианин меди, так как данный ион металла позволяет сформировать особо стабильный комплекс [54].

Диаграмма энергетических уровней Яблонского для фталоцианинов приведена на рисунке 3. Молекула, поглотившая квант света, переходит из основного синглетного состояния (S_0) в более высокое состояние S_n . Стоит отметить, что переход молекулы в состояние S_n может происходить посредством процесса посредством однофотонного или двухфотонного поглощения. Ввиду того, что время жизни в S_n состоянии крайне мало (от пико до фемтосекунд), им можно пренебречь. Из-за процесса колебательной релаксации, время жизни молекулы в возбужденном состоянии S_1 также ограничено. В данном состоянии (S_1) молекула может потерять энергию, излучая свет (флуоресценция), выделяя тепло, либо, благодаря межмолекулярному взаимодействию, перейти в триплетное возбужденное состояние T_1 . Для применения фталоцианинов в таких областях, например, как фотовольтаика, катализ, фотодинамическая терапия и нелинейная оптика необходима высокая концентрации молекул в триплетном состоянии.

Фталоцианин и его металлокомплексы широко используются в диодах Шоттки [55–58] и многослойных солнечных элементах [59,60]. Среди многих металлокомплексов фталоцианин меди (CuPc) широко исследовался как потенциальный материал для СЯ благодаря его фотоэлектрическим и фотопроводящим свойствам [61,62]. Путем изменения толщины активного слоя [63], структуры ячейки и применения различных материалов для электродов [64,65] эффективность фотовольтаических устройств на основе CuPc была значительно повышена.

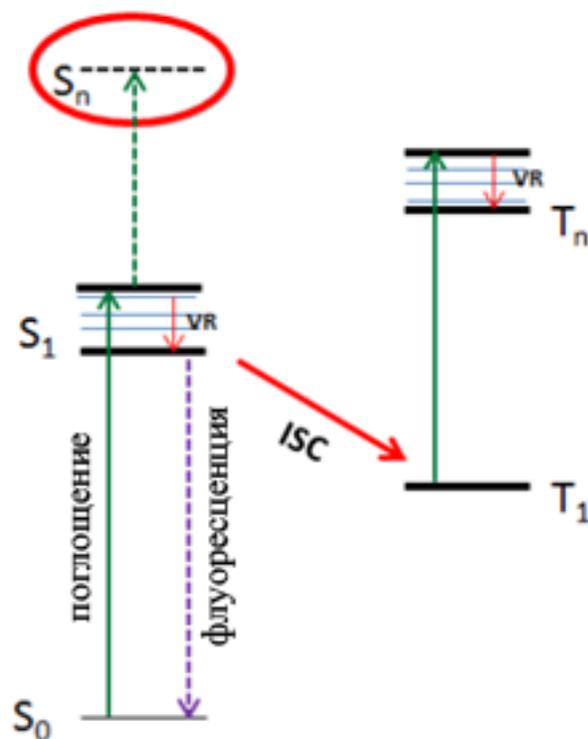


Рисунок 3 – Электронные процессы во фталоцианинах

Изучение барьерной ячейки Шоттки позволяет определить производительность однослойного солнечного элемента. Благодаря контакту металл-органический полупроводник барьерные солнечные элементы Шоттки исследованы с использованием ванадилфталоцианина (VOPcPhO) [66] и фталоцианина меди [67,68]. КПД органических солнечных элементов с барьером Шоттки, в которых используются CuPc, фталоцианин железа (FePc), фталоцианин кобальта (CoPc) и VOPcPhO, составляют 0,001%, 0,00006%, 0,00013% и 0,00108% соответственно [69].

Следует отметить, что авторами работы [70] было достигнуто самое высокое значение КПД для органического солнечного элемента с барьером Шоттки, равное 1,2%, с использованием в качестве активного слоя безметалльного фталоцианина.

В настоящее время фталоцианин цинка применяется во многих электронных и оптоэлектронных устройствах [71]. Также следует отметить, что ZnPc является перспективным материалом для фотовольтаики [72,73] благодаря легкому синтезу, широкому спектру поглощения в видимой области и нетоксичности [74]. Высокое значение эффективности переноса энергии достигается благодаря структурной самоорганизации молекул ZnPc [75]. Однако, потенциал фталоцианина цинка (ZnPc) в качестве активного материала для применения в органических солнечных элементах необходимо изучить путем оптимизации структуры компонентов для повышения эффективности преобразования энергии.

1.3 Поли - π -сопряженные (поликонъюгированные) полимеры

Полимеры широко использовались в промышленности и электронике в качестве изоляторов до открытия нового класса – проводящих полимеров. В 1977 году Сиракава, МакДиармид и Хигер обнаружили, что в полиацетиленовых пленках при окислении парами галогенов, таких как хлор, бром или йод, проводимость повышается в несколько раз [76]. В сопряженных полимерах, таких как полиацетилен, присутствуют двойные связи, разделенные одинарными связями вдоль углеродной цепи. Благодаря чередованию связей в полупроводнике образуется системная запрещенная зона. По сути, сопряженные полимеры являются изоляторами или, в лучшем случае, слабыми полупроводниками. Проводимость конъюгированных полимеров обеспечивается благодаря электрохимическому окислению или восстановлению. Окислительно-восстановительные реакции в полимерах аналогичны легированию в неорганических полупроводниках. При окислении сопряженных полимеров делокализованные электроны удаляются с орбитали π -связи с высокой энергией, оставляя катионы радикалов, в которых заряд может перемещаться вдоль полимерной цепи, а также переноситься из одной цепи в другую. Таким образом сопряженные полимеры проводят электричество. Проводимость сопряженных полимеров контролируется степенью легирования.

Первоначально открытие проводящих полимеров привело к интенсивным исследованиям в этой области с целью применения их в электрических проводах. Позднее интерес был акцентирован к полупроводниковым свойствам сопряженных полимеров, применяемых в фотовольтаике.

Полупроводники классифицируются в соответствии с шириной запрещенной зоны (E_g), которая определяется энергетическим уровнем между проводящей и валентной зонами [77], представленной на рисунке 4. Запрещенная зона – разница энергий ВЗМО (высшей занятой молекулярной орбитали) и НСМО (низшей свободной молекулярной орбитали). Уровень энергии ВЗМО органических полупроводников аналогичен максимуму валентной зоны неорганических полупроводников, тогда как уровень энергии НСМО – минимуму зоны проводимости неорганических полупроводников. Запрещенная зона является одним из наиболее важных свойств сопряженных полимеров, поскольку от значения этой величины зависят электрические и оптические характеристики.

В металлах полосы ВЗМО и НСМО частично заняты электронами, и между самым высоким уровнем, уровнем Ферми и самым низким незанятым уровнем, нет энергетической щели, поэтому эти два уровня показаны в виде одного прямоугольника на рисунке 4. Полупроводники и изоляторы наоборот имеют определенные энергетические щели. Изоляторы обычно рассматриваются как материал, который не может проводить электричество, а это означает, что ширина запрещенной зоны относительно высока. Полупроводники находятся между металлическими проводниками и изоляторами. Полупроводниковый полимер поглощает свет с энергией, равной или превышающей E_g между ВЗМО и НСМО.

Если полимер освещается с энергией, которая ниже, чем ширина запрещенной зоны, это не приведет к возбуждению электрона. Однако, если энергия равна или выше, чем энергия запрещенной зоны, это может привести к возбуждению с потерей избыточной энергии в виде тепла.

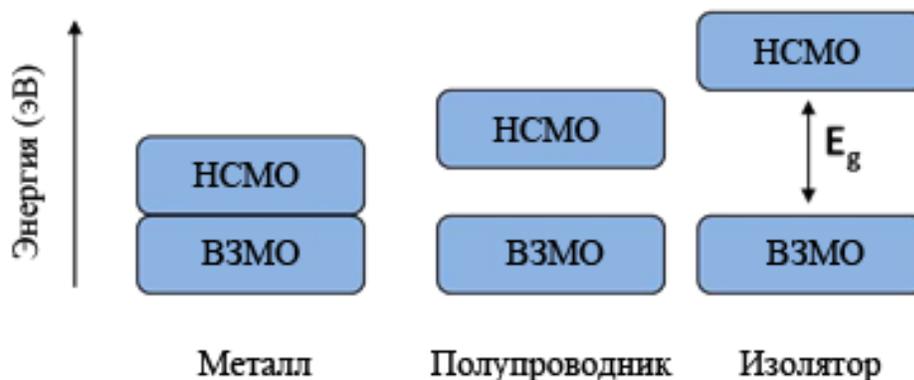


Рисунок 4 – Изображение уровней энергии между ВЗМО и НСМО в металле, полупроводнике и изоляторе.

Полиацетилен, является простейшим сопряженным полимером. На его примере можно рассмотреть процессы перехода электронов. Электроны π - связей, находящиеся на уровне ВЗМО, могут переходить на уровень НСМО [78]. В процессе поглощения, фотон с определенной энергией взаимодействует с молекулой полиацетилена, в результате чего электроны могут перейти из π в возбужденное π^* состояние (рисунок 5) [79].

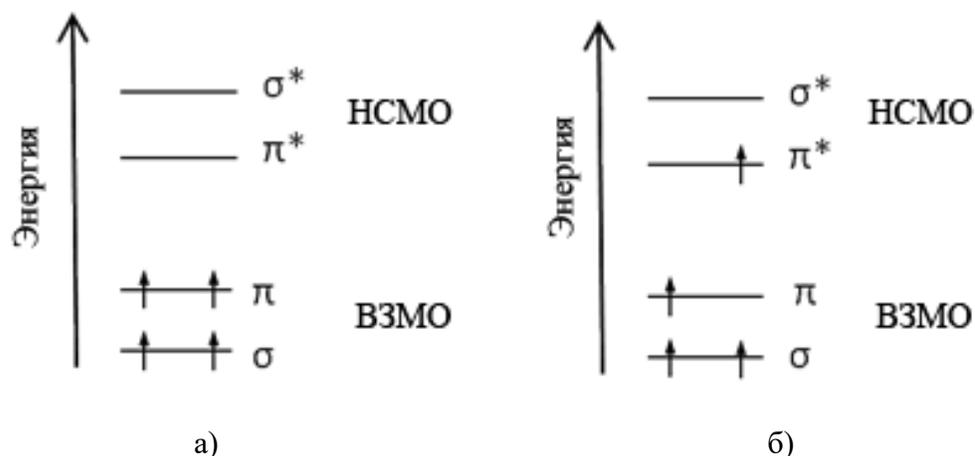


Рисунок 5 – Схема молекулярных орбиталей в основном состоянии (а) и в возбужденном (б)

Для сопряженных полимеров делокализация двойных связей варьируется, как показано на рисунке 6. Это означает, что будет происходить периодическое чередование связей и изменение плотности заряда в полимерной цепи. Данный процесс известен как эффект Пайерлса.

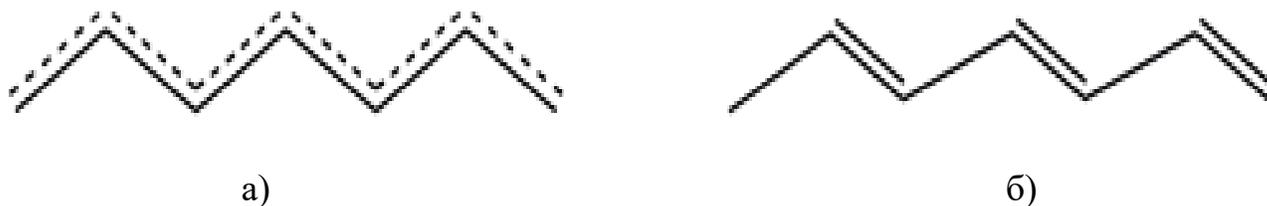


Рисунок 6 – Схематическое представление делокализации двойных связей по всей полимерной цепи,
где (а) полная делокализация двойных связей;
(б) периодическое чередование длин коротких двойных связей и более длинных одинарных связей.

Благодаря эффекту Пайерлса полимер из металлоподобного проводника с наполовину заполненной связью превращается в полупроводник с запрещенной зоной [80]. В таком полимере pz -орбитали ориентированы перпендикулярно основной цепи полимера, что обеспечивает электронное взаимодействие между двойными связями. Это взаимодействие приводит к делокализации, которая способствует проводящему механизму сопряженной системы [81].

Донорно-акцепторные полимерные смеси. Фотоактивный слой солнечного элемента состоит из двух материалов – донора и акцептора. Донором является светопоглощающий материал, полимер или небольшая молекула, в которых электрон возбуждается и передается акцептору.

Молекулярные формулы наиболее распространенных материалов светопоглощающих полимеров, применяемых при создании СЯ показаны на рисунке 7.

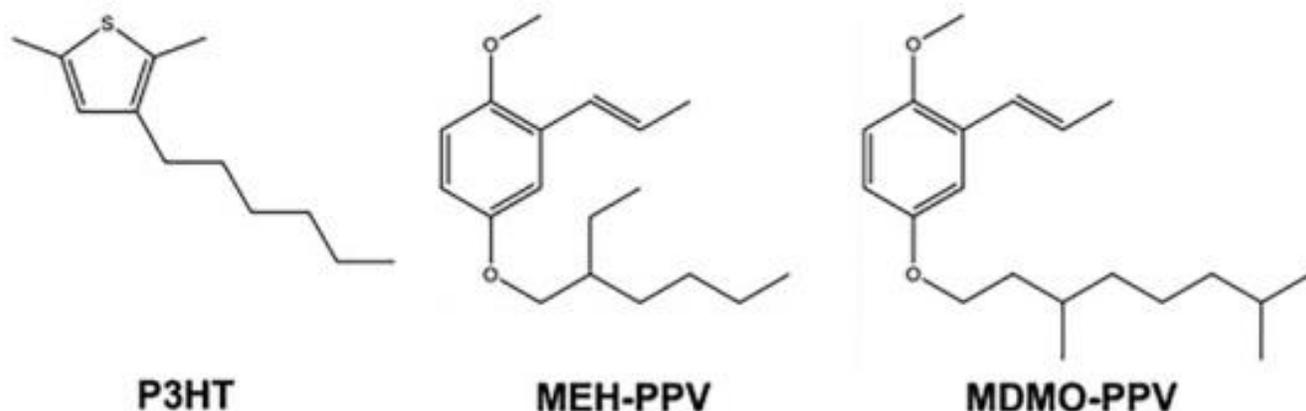


Рисунок 7 – Молекулярные формулы различных полупроводниковых материалов.

РЗНТ – поли (3-гексилтиофен) на сегодняшний день является наиболее изученным полимером для полимерных солнечных элементов. КПД солнечного элемента на основе смеси РЗНТ:РСВМ обычно составляет 4-5% [82,83]. Одним из недостатков РЗНТ является слабое перекрытие собственного поглощения и солнечного спектра и, поэтому, для повышения эффективности полимерных солнечных элементов, исследователи в последнее десятилетие изучали другой тип полимеров – материалов, с малым значением ширины запрещенной зоны.

Для полимеров с малой шириной запрещенной зоны свойственно наличие полосы поглощения на спектральном интервале более 650 нм, который соответствует ширине запрещенной зоны ниже 2 эВ. Это означает, что спектр поглощения данных полимеров лучше перекрывается с солнечным спектром и потенциально поглощает больше фотонов, чем РЗНТ, тем самым увеличивая ток и эффективность солнечного элемента [84]. На рисунке 8 представлены некоторые полимеры с малым значением ширины запрещенной зоны. Такие полимеры обычно состоят из донорного звена, богатого электронами и акцепторного звена. Использование донорно-акцепторной смеси создает частичное разделение зарядов в основной цепи полимера и приводит к уменьшению его запрещенной зоны [80]. Производительность таких солнечных элементов за счет использования ускозонных полимеров в активном слое была увеличена до 7-10% [85–87].

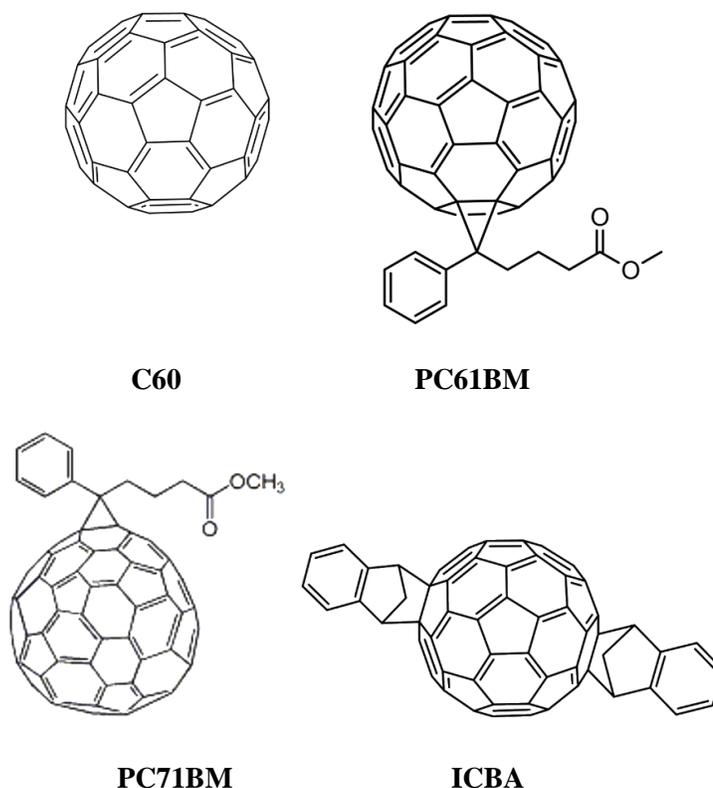


Рисунок 9 – Акцепторы на основе производных фуллерена

Помимо PC61BM, существует множество других типов фуллерена, наиболее распространенным из которых является PC71BM, который имеет ту же функциональную группу, но C70. Для оптимизации уровней энергии были синтезированы производные фуллереновых групп. Например, уровень HСМО для ICBA на 0,17 эВ выше по сравнению с PC61BM, это означает, что напряжение холостого хода и, следовательно, эффективность увеличиваются при использовании ICBA вместо PC61BM в солнечном элементе на основе РЗНТ [89].

В последние несколько лет особое внимание ученых привлекли исследования в области разработок нового поколения органических солнечных элементов на основе бесфуллереновых акцепторов. Этот класс органических материалов привлекает большой интерес в качестве потенциальных заменителей фуллеренов по ряду причин. Например, в отличие от акцепторов фуллеренов, в этих соединениях имеется возможность управлять оптическими свойствами и расположением уровней электронной энергии. Из-за большей термической и фотохимической стабильности органические солнечные ячейки на основе бесфуллереновых акцепторов могут иметь более длительный срок службы [90,91]. В 2018 году эффективность преобразования органических солнечных элементов на основе бесфуллереновых акцепторов превысила 14% [92–94].

1.4 Фотоэлектрические процессы в полимерных солнечных ячейках

Полимерная СЯ включает в себя фотоактивный слой, состоящий из двух материалов: донора и акцептора. Существует три основных структуры органических СЭ: однослойные, с планарным гетеропереходом и с объемным гетеропереходом (рисунок 10). Первое поколение органических солнечных элементов – однослойные элементы, изготовленные из одного органического слоя, расположенного между двумя электродами с различной величиной работы выхода (рисунок 10, а). Эффективность преобразования мощности однослойных фотоэлементов, как правило, очень невысока (ниже 0,1%) [95]. Следующее поколение представляет собой двухслойные ячейки с планарным гетеропереходом, которые включают в себя два органических слоя с электронной и дырочной проводимостью, расположенными между электродами (рисунок 10, б). Этот тип СЭ был впервые описан Таном в 1986 году с использованием двух органических материалов (производных фталоцианина и перилена), помещенных между прозрачным проводящим оксидом и полупрозрачным металлическим электродом [64]. Эффективность преобразования мощности этого устройства составляла около 1%. Наибольшая эффективность двухслойных ячеек с планарным гетеропереходом составила 4% [96]. Третьим и наиболее перспективным поколением являются солнечные элементы с объемным гетеропереходом, в которых донорные и акцепторные материалы смешаны вместе, образуя непрерывную проводящую цепь для сбора электронов и дырок (рисунок 10, в). СЯ с объемным гетеропереходом были впервые продемонстрированы группой Хигера в начале 90-х годов, когда в смеси сопряженного полимера и фуллерена наблюдалась эффективная фотоиндуцированная передача заряда [79].

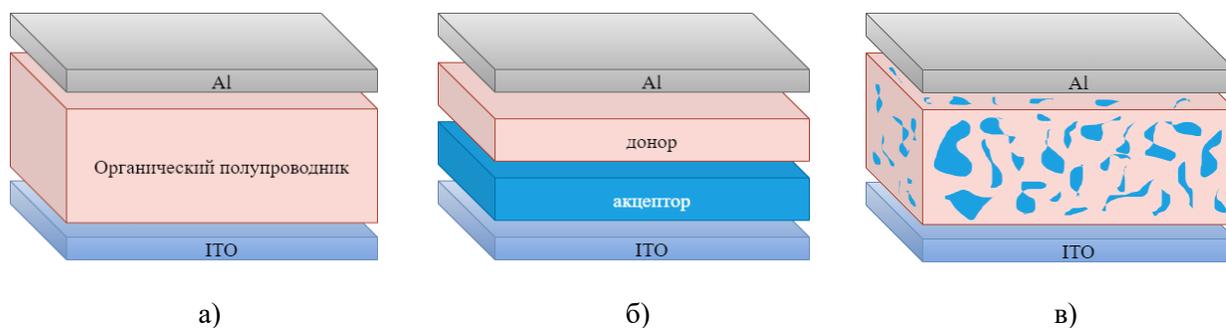


Рисунок 10 – Структура солнечного элемента: (а) – однослойный СЭ; (б) – СЭ с планарным гетеропереходом; (в) – СЭ с объемным гетеропереходом.

Для обеспечения эффективного разделения зарядов объемный гетеропереход должен быть сформирован по всему объему фотоактивного слоя. Эффективность использовать данной структуры позволила достичь КПД ~5% [97,98].

Полимерный солнечный элемент преобразует свет в электричество, преобразовывая поток фотонов (свет) в поток заряженных частиц (ток). Этот процесс преобразования возможен благодаря комбинации нескольких типов материалов, каждый из которых имеет различные электрические и оптические характеристики. Процесс генерации фототока в органических солнечных ячейках можно условно разделить на 3 этапа:

1. Генерация экситонов при поглощении света;
2. Диссоциация экситонов;
3. Накопление носителей заряда на электродах ячейки.

На рисунке 11 схематично показан процесс генерации фототока.

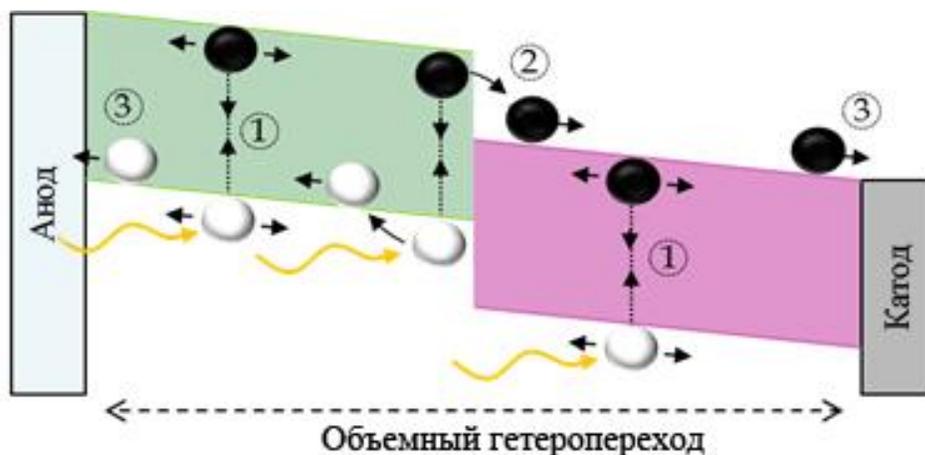


Рисунок 11 – Принцип работы солнечного элемента.

В слое объемного гетероперехода возникает процесс генерации экситонов под воздействием света, проходящего через прозрачный анод (1). Далее, экситоны диффундируют в объемном гетеропереходе до тех пор, пока они либо не рекомбинируют, либо не достигнут границы раздела донора-акцептора, где произойдет диссоциация на электроны (черные) и дырки (белые) (2). Затем электроны и дырки перемещаются к электродам (аноду и катоду) через фазу донорно-акцепторной смеси (3).

Органические полупроводники, составляющие активный слой, являются материалами, которые поглощают свет в полимерном солнечном элементе. Этот класс материалов характеризуется шириной запрещенной зоны с определенной энергией (E_g). Щель показывает энергетическое разделение между валентными электронами и ближайшими свободными электронными состояниями. Для органических полупроводников это разница между уровнями энергий ВЗМО и НСМО, как показано на рисунке 12 (а).

$$E_g = E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}} \quad (4)$$

Материал является полупроводником в случае, когда E_g превышает тепловую энергию (например, около комнатной температуры). В результате валентные электроны не переходят в зону проводимости за счет тепловой энергии. Поглощение фотона с энергией, превышающей E_g может возбудить электрон из состояния ВЗМО в состояние НСМО.

$$E_{\text{фотона}} = \frac{c \cdot h}{\lambda_{\text{фотона}}} \geq E_g \quad (5)$$

Как показано на рисунке 12 (б), поглощение фотона приводит к возбуждению электрона и переводит его из состояния ВЗМО в состояние выше уровня НСМО. Благодаря этому образуется дырка – незанятое валентное состояние. Однако электрон, находящийся на уровне НСМО подвержен процессу тепловой релаксации. Это означает, что вся энергия фотонов, превышающая энергию E_g , будет потеряна в виде тепла (рисунок 12, в).

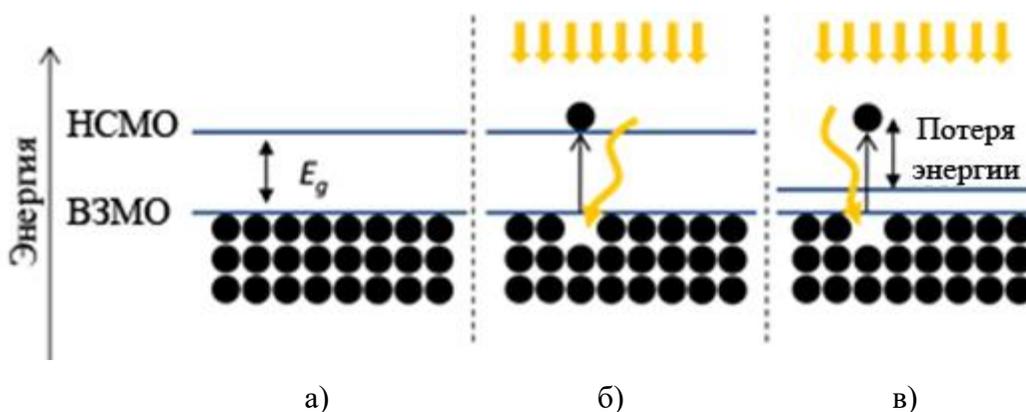


Рисунок 12 – Органический полупроводник в темноте с шириной запрещенной зоны E_g (а). Падающий свет с энергией, превышающей запрещенную зону, возбуждает электрон из состояния ВЗМО в состояние НСМО (б). Энергия фотона, превышающая энергию зазора, «теряется» из-за тепловой релаксации на уровне НСМО (в).

Следовательно, можно сделать выводы относительно общей конструкции солнечного элемента: для оптимизации конструкции солнечного элемента необходимо учитывать баланс между количеством поглощаемых фотонов и потерянной энергией в виде тепла. Энергетический спектр, изображенный на рисунке 13, позволяет дать информацию о количестве падающих фотонов. Шокли и Кайссер в 1961 года определили оптимальную ширину запрещенной зоны, а также теоретический предел эффективности солнечных элементов [99].

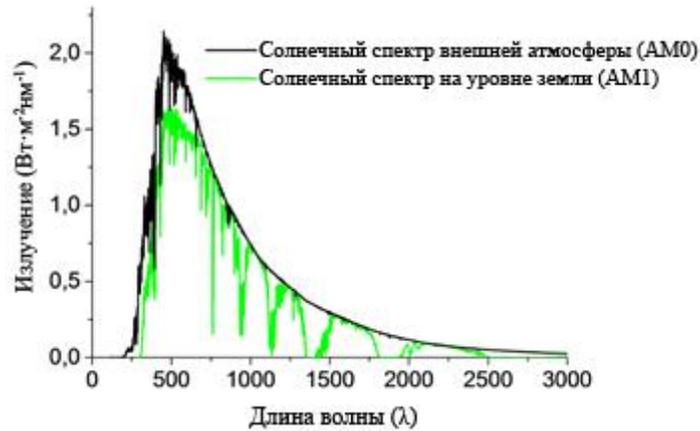


Рисунок 13 – Солнечный спектр, проходящий через атмосферу, в сравнении со спектром на уровне земли, используемым в качестве стандарта.

В полимерных солнечных элементах электронно-дырочная пара, созданная в результате поглощения, удерживается кулоновскими силами, образуя квазичастицу, называемую экситоном. Однако для того, чтобы солнечный элемент вырабатывал электричество, электрон и дырка должны диссоциировать, а затем собраться на электродах противоположной полярности. Для этого необходимо разорвать экситонную связь. Это достигается путем введения вторичного органического полупроводника в активный слой, который имеет энергетически более низкий уровень НСМО, что положительно сказывается на процессе переноса электронов между двумя типами полупроводников. Для этого должно выполняться условие, приведенное ниже.

$$E_{\text{НСМО}}^{\text{донор}} - E_{\text{НСМО}}^{\text{акцептор}} \geq E_{\text{exc-b}}, \quad (6)$$

где $E_{\text{exc-b}}$ – энергия экситонной связи.

В современных полимерных солнечных элементах донорным материалом чаще всего является сопряженный полимер, а акцептор - небольшая молекула на основе фуллерена C60. Поскольку поглощение молекулы C60 довольно слабое по сравнению с сильно поглощающим донорным полимером, большая часть экситонов генерируется в доноре, после чего электроны передаются акцептору.

Длина диффузии экситона, перед процессом диссоциации на границе раздела донор-акцептор, составляет порядка 5-10 нм [100]. В то же время фотоны, для того, чтобы достичь зоны поглощения должны пройти через активный слой толщины порядка 100 нм.

Например, солнечный элемент с планарным гетеропереходом не является оптимальным. Всего лишь небольшая область, около ~ 10 нм будет способствовать процессу генерации тока. Наиболее успешным способом изготовления

оптимального активного слоя для полимерного солнечного элемента является смешивание материалов донора и акцептора в общем растворителе с последующим нанесением данной смеси на поверхность подложки. После высыхания растворителя материалы разделяются на отдельные фазы, которые эффективно распределяют гетеропереход по всей массе активного слоя, тем самым образуя объемный гетеропереход.

После диссоциации экситона на границе донор/акцептор электрон и дырка перемещаются в акцепторной и донорной фазах. Для генерации тока заряды должны накапливаться на отдельных электродах: на аноде и катоде. В солнечных элементах с планарной структурой этому способствует четкое разделение донорной и акцепторной фаз, в результате чего граница раздела донор/акцептор становится эффективным барьером для движения зарядов к противоположному электроду. В случае объемного гетероперехода, ориентация фаз является случайной, и пути перколяции чистого донорного или акцепторного материала могут соединять оба электрода. В качестве анода применяется материал с высокой работой выхода, в качестве катода – с низкой работой выхода. Дырки будут перемещаться к аноду с высокой работой выхода, а электроны – к катоду с низкой работой выхода.

Эффективность преобразования солнечной энергии является важным критерием в процессе разработки солнечных элементов. Для ее оценки вводится понятие квантовой эффективности. Квантовая эффективность (QE) – это характеристика, показывающая насколько эффективно солнечный элемент преобразует падающий свет в электрическую энергию на заданной длине волны. Существует два типа квантовой эффективности: внешняя квантовая эффективность (EQE) и внутренняя квантовая эффективность (IQE).

Внутренняя квантовая эффективность (IQE) – это отношение количества носителей заряда к числу падающих фотонов данной энергии. Учитывая этапы генерации фототока, IQE можно выразить следующим образом:

$$\eta_{EQE} = \eta_{abs}\eta_{diff}\eta_{ed}\eta_{cc}, \quad (7)$$

где η_{abs} , η_{diff} , η_{ed} и η_{cc} – эффективность поглощения фотонов, эффективность диффузии экситонов, эффективность диссоциации экситонов и эффективность сбора заряда, соответственно.

Внешняя квантовая эффективность (EQE) – отношение количества носителей заряда к числу поглощенных фотонов заданной энергии. EQE может быть выражено следующей формулой:

$$\eta_{EQE} = (1 - R)\eta_{abs}\eta_{diff}\eta_{ed}\eta_{cc}, \quad (8)$$

где R – коэффициент отражения границы раздела подложка-воздух.

Разница между IQE и EQE важна для различия механизмов потерь между свойствами оптического поглощения всего устройства и свойствами фотопреобразования поглощающих материалов. При помощи измерения квантовой эффективности возможно изучение характеристик деградации солнечных элементов. Общее снижение квантовой эффективности во времени указывает на ухудшение свойств фотопреобразования активного материала, в то время как изменение формы данной кривой может указывать на морфологические изменения в светопоглощающем слое.

Принципиальное различие между органическими и неорганическими полупроводниками заключается в их диэлектрических постоянных. Органические полупроводники обычно имеют низкое значение диэлектрической постоянной ($\epsilon = 2-4$), и, таким образом, при поглощении солнечного света образуется экситон – кулоновски связанная электронно-дырочная пара. Напротив, неорганические полупроводники имеют высокое значение диэлектрической постоянной (например, для кремния значение $\epsilon > 10$) и, следовательно, при поглощении света генерируются свободные носители заряда – электроны и дырки [101]. Как известно, в неорганических полупроводниках экситоны сильно локализованы и имеют слабую энергию связи для диссоциации и процесса генерации фототока. В свою очередь, экситоны в матрице органического полупроводника делокализованы на 10 или более длин связей. При этом, процесс диссоциации затрудняется, так как экситоны обладают большим значением энергии связи.

Следует отметить, что важную роль при разработке полимерных солнечных элементов играет коэффициент поглощения и подвижность носителей заряда. Органические полупроводники имеют гораздо более высокое значение коэффициента поглощения, в отличие от неорганических полупроводников (в 10 раз). Эта особенность позволяет использовать более тонкие фотоактивные слои для эквивалентного захвата фотонов. Для того, чтобы поглотить большую часть падающего света, в полимерных СЯ толщина пленки должна составлять около 300 нм, по сравнению с несколькими микронами для кремниевых солнечных элементов. Однако из-за низкой подвижности носителей заряда и, следовательно, малого значения длины диффузии (до процесса рекомбинации), оптимальная толщина фотоактивного слоя в полимерных СЯ составляет около 100 нм [102].

Генерируемые в процессе поглощения света экситоны имеют нейтральный заряд и поэтому не дрейфуют в электрическом поле. Время жизни составляет несколько наносекунд, а длина диффузии – в среднем около 5–20 нм [103]. При достижении границы раздела между донором и акцептором экситон может диссоциировать на свободные носители заряда. В противном случае экситон диссоциирует посредством радиационной или нерадиационной рекомбинации. Для процесса диссоциации экситонов в органических полупроводниках необходима сила, превышающая энергию связи экситона (0,3–0,4 эВ) [104]. Процесс диссоциации обусловлен смещением уровня энергии НСМО между донором и

акцептором. В следствие этого снижается эффективность полимерной СЯ и уменьшается значение напряжения холостого хода. Свободные носители заряда способны мигрировать к катоду и аноду, что обусловлено различным значением работы выхода между двумя электродами.

После открытия проводящих полимеров в 1990-х годах было синтезировано множество сопряженных полимеров с различными типами растворимости, стабильности и электропроводности. Для повышения КПД полимерных СЯ использовались различные комбинации донорно-акцепторных пар. Наиболее широко используемая комбинация представляет собой смесь донора – полупроводникового полимера и акцептора – производного бакминстерфуллерена (С60). Благодаря высокой подвижности электронов и низкому уровню НСМО бакминстерфуллерен (С60) повсеместно применялся в органической фотовольтаике и для создания полимерных солнечных ячеек. Открытия, сделанные в 1992-1993 годах доказали, что С60 в сочетании с донорными материалами имеет идеальную кинетику разделения заряда, что обеспечивает достаточную энергетику в процессе диссоциации экситонов.

Наблюдая фотолюминесценцию в тонком слое авторы [79] обнаружили процесс сверхбыстрого фотоиндуцированного переноса электронов при освещении границы раздела *поли[2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена]* (МЕН-PPV) – *бакминстерфуллерен (С60)*. Дальнейшие исследования показали, что фотопроводимость сопряженных полимеров, допированных С60 увеличивается на несколько порядков [105].

С середины 1990-х до начала 2000-х годов в качестве донорных полимеров широко применялся *поли(фениленвинилена)* (PPV). Двумя материалами на основе PPV, имеющих сходные фотоэлектрические свойства, являются *поли[2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена]* (МЕН-PPV) и *поли(2-метокси-5-(30,70-диметилгексилокси)-1,4-фениленвинилена)* (МДМО-PPV). Исследования PPV:PCBM проводились не только для достижения более высокой эффективности, но и для повышения степени фазовой сегрегации [106,107], подвижности носителей заряда [108], и уровня напряжения холостого хода [104]. В 2002 году впервые было показано, что РЗНТ является перспективным полимером в качестве замены материалов на основе PPV. РЗНТ имеет ряд преимуществ по сравнению с PPV, таких как уменьшенная ширина запрещенной зоны и более высокое значение подвижности дырок, превышающее $2 \cdot 10^{-4}$ см²/Вс. Максимум спектра поглощения МЕН-PPV и МДМО-PPV находится на длине волны ~ 550 нм, в то время как для полимера РЗНТ максимум поглощения наблюдается на длине волны ~ 650 нм, что соответствует максимальному солнечному потоку фотонов в диапазоне от 650 до 700 нм.

Благодаря оптимизации технологии производства и исследованию процессов переноса заряда фотоактивного слоя PPV:PCBM, эффективность полимерных СЯ на основе РЗНТ:PCBM значительно возросла [109].

Подобрать количественного соотношения концентрации в смеси РЗНТ:PCBM затруднено, ввиду того, что региорегулярность, полидисперсность и молекулярная масса различны во всех полимерах в зависимости от партии и поставщиков. Кроме того, коэффициент полезного действия также зависит от толщины активного слоя. В ранних исследованиях массовое соотношение смеси РЗНТ:PCBM составляло 1:2 и 1:3 [82,110]. Однако более поздние исследования показали, что оптимальным является массовое соотношение компонентов смеси составляет 1:0,8 [111,112].

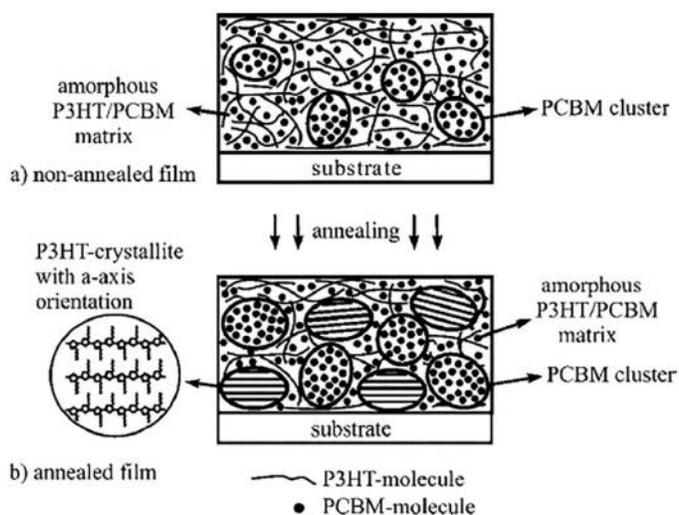


Рисунок 14 – Процесс кристаллизации полимерной смеси при отжиге

Известно, что термический отжиг влияет на структурно-морфологические свойства компонентов полимерных СЯ на основе РЗНТ:PCBM. Это связано с тем, что отжиг оптимизирует морфологию пленки и повышает степень кристаллизации полимера. Оптимальной является температура отжига, находящаяся между температурой стеклования и температурой плавления полимеров (120°C и 178°C для РЗНТ) [113]. Авторами работы [97] показано, что метод отжига в растворителе позволяет достичь КПД равное 4,4% в полимерной СЯ на основе смеси РЗНТ:PCBM. Анализ данных поглощения и значений подвижности носителей заряда показал, что повышение КПД связано с самоорганизацией полимера. Кроме того, отжиг полимерной пленки способствует формированию более крупных агрегатов PCBM [114]. Агрегаты РЗНТ способны образовывать кристаллиты в свободных от PCBM участках (рисунок 14). Это способствует повышению эффективности транспорта электронов в кластерах PCBM и усилению поглощение кристаллитов РЗНТ [115]. В целом, согласно литературным данным, средняя

эффективность полимерных солнечных ячеек на основе PЗНТ:PCBM составляет около 3,5% [116].

1.5 Инвертированные полимерные солнечные элементы

Структура органической солнечной ячейки с прямым переносом заряда представляет собой многослойную структуру, в которой композит объемного гетероперехода находится между металлическим катодом с низкой работой выхода электрона (Al, Ca или барий Ba) и анодом из оксида металла с высокой степенью прозрачности (ITO или FTO) [117,118]. Однако со временем металлический катод ITO при высокой температуре и влажности разрушается при воздействии кислотного буферного слоя PEDOT: PSS [119–122]. Кроме того, проводящий слой PEDOT:PSS на границе раздела с активным слоем имеет микроструктурную и электрическую неоднородность, которая оказывает негативное влияние на процесс перенос заряда, что приводит к ухудшению электротранспортных характеристик органического солнечного элемента [123].

При вакуумном осаждении верхнего электрода в нем могут образовываться микропоры, которые способствуют кислороду и влаге диффундировать в полимерный слой, разрушая, таким образом, активный слой органического солнечного элемента. Также следует отметить, что дорогостоящее вакуумное напыление электродов делает его нерентабельным для массового производства. В силу этого в настоящее время органические солнечные ячейки с прямым переносом заряда имеют низкую степень стабильности и подвержены к деградации.

Для решения этой проблемы была разработана инвертированная структура органической солнечной ячейки, в которой осуществляется обратный перенос заряда. При изготовлении инвертированных органических ячеек используют удобные для массового производства и более устойчивые к окружающей среде металлы, такие как золото, серебро и т.д. [124,125]. С этой точки зрения инвертированные ОПВ обладают огромным потенциалом коммерциализации по сравнению с обычными солнечными ячейками [126].

Одним из ключевых компонентов в инвертированной структуре органической солнечной ячейки является широкозонный металлооксидный полупроводник с электронной проводимостью, который выполняет несколько функций. Во-первых, является селективным электродом, который извлекает электроны с фотоактивного слоя; во-вторых, служит материалом для транспорта электронов и в-третьих, может быть каркасом (scaffold) ячейки с высокой удельной поверхностью, что способствует большему поглощению света и соответственно увеличивает фототок ячейки [127,128]. Кроме того, он может использоваться как рассеивающий слой, что также способствует увеличению фототока. Морфология и дефекты металлооксидной матрицы влияют на фотовольтаические свойства солнечных элементов на их основе [129]. Более того, положение квази-уровня

Ферми электронов полупроводника при фотоинъекции электронов, под действием светового излучения определяет фотонапряжение солнечного элемента [130].

В настоящее время компактные слои, мезопористые и наноструктурированные пленки TiO_2 и SnO_2 – наиболее широко используемые материалы в ОСЭ. ZnO обладает богатым многообразием наноструктур, таких как наностержни, нанопластины, нанотрубки и другие высокоориентированные массивы наноструктур, легко синтезируемые из растворов при низких температурах, что делает ZnO технологически выгодным материалом для использования в органических солнечных ячейках [131].

1.6 Нанокompозитные полимерные солнечные элементы

Несмотря на очевидный прогресс, достигнутый в создании полимерных СЯ, существуют различные ограничения, препятствующие дальнейшему повышению эффективности преобразования солнечной энергии. Например, большой проблемой является повышение поглощения света в фотоактивном слое и уменьшение рекомбинации носителей заряда [132,133]. В настоящее время применяются различные подходы для увеличения поглощения света без увеличения толщины фотоактивного слоя.

Композиты, часто применяемые в солнечной энергетике, синтезируются разными способами. Наиболее распространенными являются органо-органические и органо-неорганические гибридные композиции. Стоит отметить, что смесь сопряженных полимеров и нанокompозита получают простым физическим смешиванием этих двух компонентов с использованием смеси растворителей [134]. Однако этот подход имеет негативные последствия, такие как образование изолирующих поверхностных лигандов и микроскопических фазовых сегрегаций, которые ограничивают максимальную эффективность преобразования солнечной энергии. Образование некоррелированных фазовых разделений нанокompозита часто приводит к утечке заряда, снижению поглощения света и уменьшения межфазной площади, которое снижает накопление свободных носителей заряда.

Например, органо-органические композиты синтезируют путем включения углеродных нанотрубок в проводящий полимер p-типа. Целью синтеза нанокompозита на основе углеродных нанотрубок является повышение подвижности носителей заряда в органической среде объемного гетероперехода. Углеродные нанотрубки, обладая высокой подвижностью носителей заряда, создают взаимосвязанный путь, обеспечивающий большую длину свободного пробега. Показано, что углеродные нанотрубки не только повышают подвижность носителей, но и механическую гибкость полимерных материалов. Несмотря ряд преимуществ, данный метод имеет недостатки, к которым можно отнести образование кластерных дефектов углеродных нанотрубок в присутствии проводящего полимера (рисунок 15).

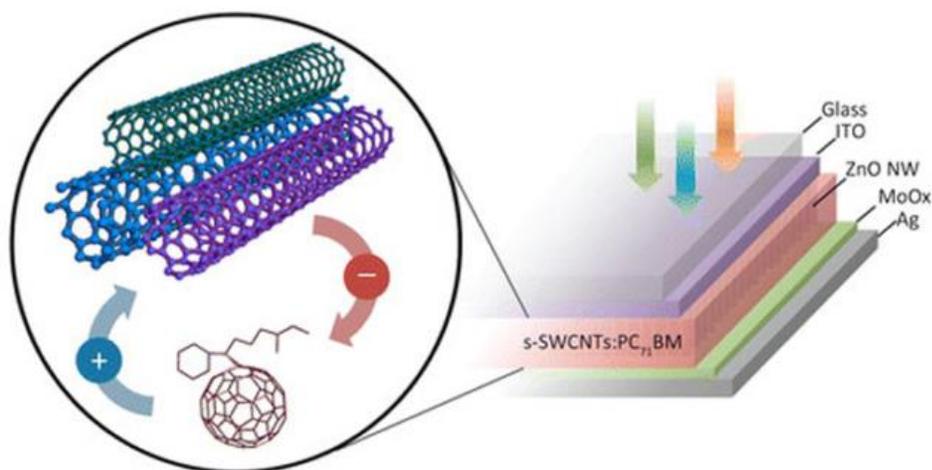


Рисунок 15 – Солнечная ячейка на основе углеродных нанотрубок [135]

Например, Рен и др. [136] показали повышение эффективности преобразования энергии за счет использования 0,5% функционализированных однослойных углеродных нанотрубок в фотоактивной среде. Повышение КПД солнечного элемента связано с эффективной диссоциацией экситонов и ростом подвижности дырок в объеме гетероперехода. Группа исследователей [137] сообщила об улучшенных фотоэлектрических свойствах за счет использования углеродных нанотрубок в композитных солнечных элементах P3HT–MWNTs. Исследования, проведенные Маллайосула и Кумаром позволили достичь КПД 3,52% путем допирования полимерной матрицы однослойными углеродными нанотрубками [138]. На текущий момент не удалось получить эффективные органические солнечные элементы на основе нанокompозитных углеродных нанотрубок из-за их склонности к агломерации в растворе, а также на этапах формирования пленки.

Органические полупроводниковые кристаллы обладают высокой степенью кристаллизации и подвижностью носителей заряда. Следует отметить, что уровень поглощения можно регулировать, используя различные молекулярные структуры. На текущий момент проведено сравнительно небольшое количество исследований в области влияния добавок органических полупроводниковых нанокристаллов в полимерные СЯ. Создание новых полимерных нанокompозитных материалов является ключом к повышению эффективности преобразования солнечной энергии. Повышение эффективности преобразования энергии может быть достигнуто благодаря допированию фотоактивного слоя наноразмерными структурами. В этих нанокompозитных пленках электрические и оптические свойства органических полупроводниковых наноструктур совмещаются с проводимостью полимеров. Формирование композитной пленки на основе полимера, допированного наноструктурами имеет ряд преимуществ, таких как согласование уровней энергии

и упрощенный процесс изготовления. Наноструктуры фталоцианина и его металлокомплексов были выбраны в качестве добавки ввиду низкой стоимости, высокой подвижности носителей заряда и отличных фотоэлектрических свойств. Показано, что включение наноструктур одновременно увеличивает поглощение света и кристалличность активного слоя, что приводит к повышению КПД.

Авторы работы [139] изучили влияние добавления нанокристаллов тетраметилмеди (II) фталоцианина (CuMePc) в объемный гетеропереход смеси РЗНТ:PCBM. Значение эффективности преобразования солнечной энергии в СЭ на основе композита РЗНТ: CuMePc :PCBM (1:1:2) достигло 5,3%. Было показано, что добавление нанокристаллов CuMePc в фотоактивный слой приводит к увеличению подвижности носителей заряда и к более широкому диапазону поглощения видимого солнечного спектра нанокompозита.

Группа исследователей [140] синтезировала два типа цинковых фталоцианиновых красителей, присоединенных к концу цепи РЗНТ. Было обнаружено, что молекулы красителя, связанные с концом цепи РЗНТ, не агрегируют в пленке и предпочтительно располагаются на границе раздела РЗНТ:PCBM. Следовательно, молекулы красителя, связанные с РЗНТ, не нарушают кристаллизацию РЗНТ и снижают межфазное натяжение, обеспечивая уменьшение размера домена в смеси РЗНТ:PCBM. Помимо этого, краситель ZnPc-C60 , расположенный на границе раздела, усиливает генерацию фототока за счет как прямого фотовозбуждения, так и эффективного разделения зарядов. Кроме того, СЭ структуры РЗНТ- ZnPc-C60 :PCBM продемонстрировал заметное возрастание термической стабильности рабочих характеристик, поскольку модификатор ZnPc-C60 подавляет крупномасштабное фазовое разделение смеси РЗНТ:PCBM нескольких продолжительных циклов отжига. Солнечные ячейки на основе смеси РЗНТ- ZnPc-C60 :PCBM показали значение КПД равное 3,56% по сравнению с КПД опорного образца РЗНТ:PCBM равным 3,15%.

Исследования допирования объемного гетероперехода PCBM:РЗНТ фталоцианином германия (GePc) и нафталоцианином германия (GeNc) показали возможность уширения спектра поглощения [141]. Анализ АСМ изображений показал, что среднее значение шероховатости композита PCBM:РЗНТ-(GePc) меньше, по сравнению с другими образцами. Результаты исследования внутренней квантовой эффективности солнечных элементов PCBM:РЗНТ-(GePc) и PCBM:РЗНТ-(GeNc) показали высокие значения на длинах волн более 700 нм, что указывает, что повышение производительности солнечных элементов при допировании органическими полупроводниковыми кристаллами GePc и GeNc .

В работе [142] были исследованы характеристики СЭ с использованием производных симметрично замещенного фталоцианина цинка (II), таких как ZnPc-Opy и ZnPc-1py , добавленных в смесь РЗНТ:PCBM и РЗНТ. Было показано, что смеси РЗНТ: ZnPc-Opy и РЗНТ: ZnPc-1py проявляют различные морфологические особенности по сравнению с исходным образцом РЗНТ, которые являются

ключевыми факторами в изменении производительности фотоэлектрических ячеек на основе смеси РЗНТ:РСВМ. Эксперименты показали, что использование обеих производных ZnPc в качестве сенсibiliзирующего слоя снизило характеристики СЯ на основе РЗНТ:РСВМ. С другой стороны, при использовании трехслойного фотоактивного слоя, включающего производные ZnPc в смеси РЗНТ:РСВМ, наблюдались изменения в морфологии, за счет чего обнаружено повышение транспорта носителей заряда и увеличение значений подвижности носителей и плотности тока. КПД композита возросло до 2,96%.

Авторы [143] продемонстрировали использование производных фталоцианина кремния, таких как $(246F)_2\text{-SiPc}$ или $(345F)_2\text{-SiPc}$ в качестве акцепторного материала, которые напылялись либо на РЗНТ, либо на РСДТВТ в качестве донорного слоя. Эффективность СЭ на основе РСДТВТ: $(345F)_2\text{-SiPc}$ составила 1,52% против значения КПД для солнечного элемента на основе РЗНТ: $(345F)_2\text{-SiPc}$ равное 0,19%. В работе [144] исследовано использование производного фталоцианина кремния $(3BS)_2\text{-SiPc}$ в качестве бесфуллеренового акцептора солнечного элемента. Акцепторный материал на основе производного фталоцианина кремния и PBDB-T в качестве донорного полимера показали КПД, равное 3,4% это является одним из самых высоких показателей, достигнутых для солнечных элементов на основе PBDB-T. Таким образом применение доступных органических материалов на основе красителей, таких как SiPc, демонстрирует потенциал для недорогих и масштабируемых материалов бесфуллереновых акцепторов.

Несмотря на достаточно большое количество работ, посвященных композитным полимерным солнечным ячейкам, их электрофизические параметры являются малоизученными. Исследование механизмов генерации и транспорта носителей заряда в нанокompозитных структурах, оказывающих влияние на эффективность преобразования солнечной энергии, являются предметом дискуссий.

2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Объекты исследования

В данной работе исследовались наноструктуры фталоцианина и его металлокомплексов. Пленки были получены методом термического напыления в вакууме, наноленты – методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы. Для создания полимерных и нанокомпозитных ячеек в качестве донора электронов использовался *поли-3-гексилтиофен* (РЗНТ). В качестве акцептора применялся *метилловый эфир фенил-С61-бутановой кислоты* (РСВМ). Структурные формулы использованных соединений приведены ниже на рисунке 16.

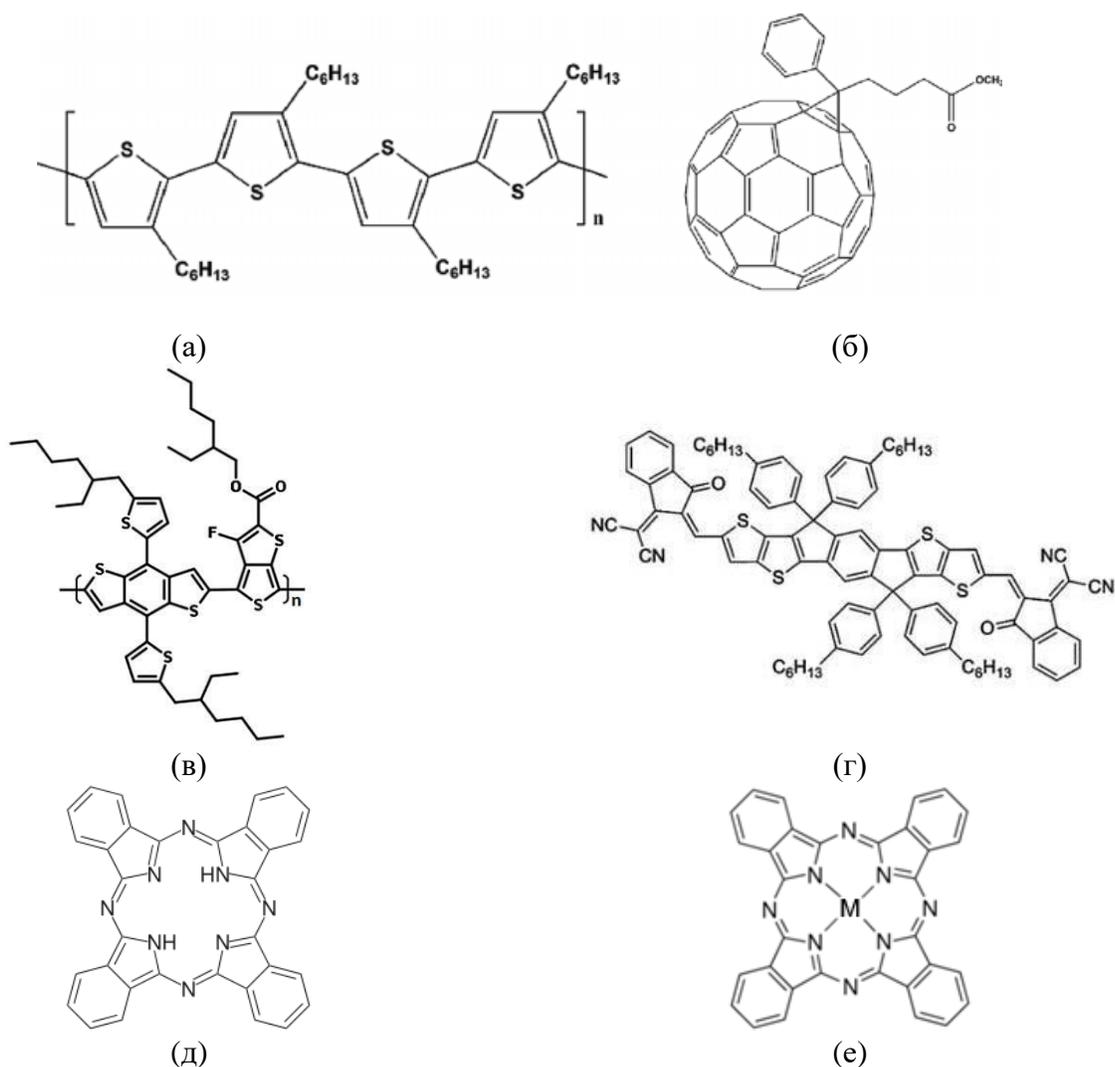


Рисунок 16 – Структурные формулы доноров РЗНТ (а) и РТВ7-Тн (в); акцепторов РСВМ (б) и ИТЭС (г); фталоцианина (д) и металлокомплексов фталоцианина (е) (где М – Cu, Co, Ni, Zn)

Для создания солнечных элементов на основе бесфуллереновых производных в качестве донора был использован поли[4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-*b*;4,5-*b'*]дитиофен-2,6-диил-альт-(4-(2-этилгексил)-3-фтортиено[3,4-*b*]тиофен-)-2-карбоксилат-2-б-диил)] (РТВ7-Th), в качестве акцептора – 3,9-бис(2-метилен-(3-(1,1-дицианометил)инданон))-5,5,11,11-тетракис(4-гексилфенил)дитиено[2,3-*d*:2',3'-*d'*]-*s*-индацено[1,2-*b*:5,6-*b'*]дитиофен (ITIC).

2.2 Методика приготовления образцов

Во всех экспериментах по синтезу тонких пленок и выращиванию наноструктур были использованы реагенты аналитической чистоты производства фирм, таких как Sigma-Aldrich, Solaris Chem, Borun New Material Technology Co., Ltd, Solenne BV и Ossila.

Важным этапом при нанесении тонких пленок является тщательная очистка поверхности стеклянных ИТО подложек. Подготовка подложек осуществлялась согласно методике [145]. Для очистки поверхности стеклянных подложек от сильных загрязнений использовались безворсовые салфетки, смоченные изопропиловым спиртом. Затем проводился трехэтапный процесс очистки.

На первом этапе держатель со стеклянными подложками помещали в химический стакан, содержащий перекисно-аммиачный раствор. Состав раствора следующий: 3% раствор перекиси водорода (H_2O_2) объемом 50 мл, аммиак водный ($NH_3 + NH_4OH + H_2O$) объемом 15 мл, дистиллированная вода объемом 135 мл. Стакан раствора с подложками нагревали на водяной бане в течение 15-20 минут при температуре 90-95°C. Затем, стеклянные ИТО подложки с держателем тщательно промывали дистиллированной водой, после следовала продувка потоком сжатого азота (N_2) и последующая сушка в сушильном шкафу.

На втором этапе производилась очистка поверхностей подложек ацетоном и изопропанолом в ультразвуковой ванне в течение 10-15 минут с промежуточной продувкой потоком сжатого азота до полного высыхания растворителей.

На завершающем этапе поверхность подложки подвергается воздействию ультрафиолетового излучения (с длинами волн 185 и 254 нм, с интенсивностью 20 мкВ/см²) на установке UV Ozone Cleaner производства компании Ossila. Процесс занимает 50-60 минут.

2.2.1 Получение тонких пленок и нанолент фталоцианина

При термическом осаждении в вакууме [146,147], плазменном напылении [148,149] и по технологии Лэнгмюр-Блоджет [150] фталоцианины образуют на поверхности подложки тонкую полупроводниковую пленку. Молекулы фталоцианины и его металлокомплексов в тонких пленках способны организовывать различные кристаллические фазы [151]. Метастабильная α - и стабильная β -фазы впервые были открыты в 1935 г. (Дж. Фон Сушич). При

термическом напылении в вакууме молекулы фталоцианина на поверхности подложки, имеющей комнатную температуру способны образовать метастабильную α -фазу [152]. В зависимости от температуры подложки изменяется расстояние между плоскостями молекул. В результате этих изменения образуется β -фаза. Температура фазового перехода от метастабильной α - к стабильной β -фазе составляет $\sim 300^\circ\text{C}$. Кроме того, в процессах синтеза возможно образование η -фазы [153]. На рисунке 17 показаны фазовые состояния молекул фталоцианина.

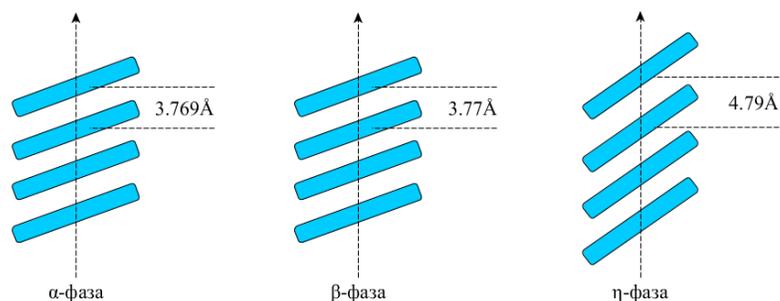


Рисунок 17 – Фазовые состояния молекул фталоцианина

Температура сублимации фталоцианинов составляет порядка $440^\circ\text{C} - 480^\circ\text{C}$. Наиболее распространенным методом получения являются метод вакуумно-термического осаждения и метод физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы (TG-PVD).

При вакуумно-термическом осаждении на поверхности подложки с покрытием ИТО (Biotain Hong Kong Co., толщина ИТО – 105 нм, $R < 15 \text{ Ом/см}^2$, прозрачность 81-83,5%) были нанесены тонкие пленки с помощью установки CY-1700x-sps-2 (Zhengzhou CY Scientific Instruments Co., Ltd). Перед вакуумированием камеры навески порошков фталоцианина насыпались в танталовый испаритель. Остаточное давление в камере напыления не превышало 10^{-5} Па. Контроль температуры испарителя осуществлялся при помощи термопары К-типа (хромель-алюмель). Во время напыления подложки ИТО размещались на держателе с поворотным приводом для формирования однородной толщины. Контроль скорости и толщины осаждения молекул осуществлялся пьезоэлектрическим кварцевым резонатором с погрешностью измерения ± 1 нм. Скорость напыления не превышала 1 нм/с. Понижение скорости напыления влияет на степень кристалличности пленок, т.к. в процессе напыления молекулам фталоцианина необходимо достичь состояния термодинамического равновесия перед тем, как произойдет плотная фиксация следующим слоем молекул [154].

Для синтеза нанолент методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы (TG-PVD) навеска порошка фталоцианина помещалась в керамический тигель (рисунок 18). Затем тигель размещался в зоне нагрева

кварцевой трубки. Также в кварцевой трубке в зоне роста были расположены подложки с ITO покрытием таким образом, чтобы молекулы из паровой фазы осаждались на поверхности подложек. Форвакуумный насос использовался для вакуумирования рабочего объема. Давление составило ~ 60 Па. Затем рабочий объем трубки заполнялся аргоном со степенью чистоты 99,999%. Скорость потока аргоны не превышала $150 \text{ см}^3/\text{мин}$. Температура нагрева рабочей зоны составляла $440\text{-}470^\circ\text{C}$. ПИД-регулятор с термопарой К-типа применялись для контроля температуры рабочей зоны кварцевой трубки.

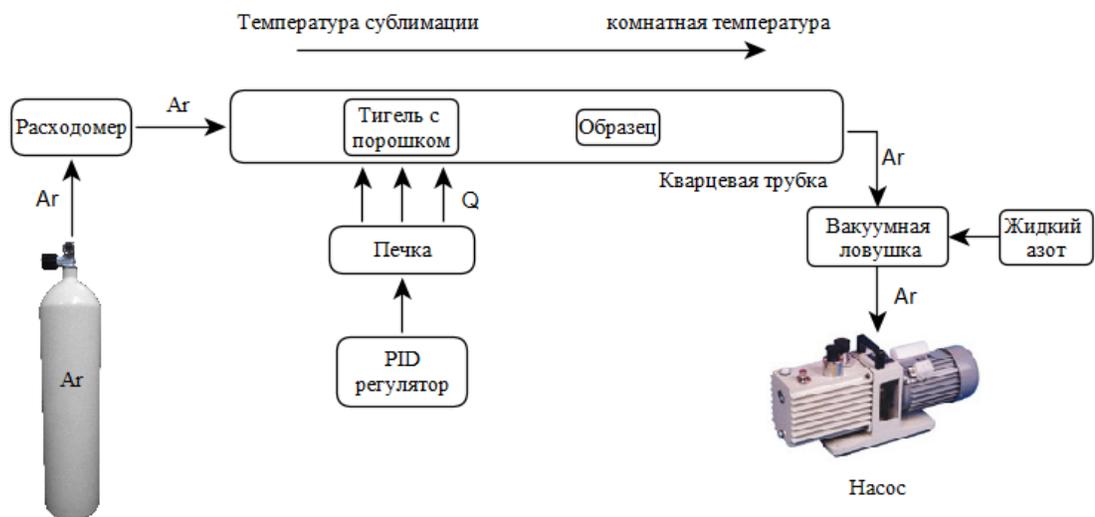


Рисунок 18 – Блок-схема экспериментальной установки для физического осаждения из паровой фазы (TG-PVD)

2.2.2 Методика получения полимерных и нанокompозитных солнечных ячеек

Перед созданием солнечных ячеек прямой структуры 1% водный раствор PEDOT:PSS (Ossila) отфильтровывался при помощи шприцевого фильтра с диаметром пор $0,45 \mu\text{м}$. Органический слой PEDOT:PSS при помощи дозатора (40-50 мкл) наносился на поверхность подготовленных подложек методом центрифугирования на установке SPIN150i (spin-coater) производства компании Semiconductor Production System. Скорость вращения центрифуги составляла 4000 об/мин, время вращения на данной скорости – не менее 30 секунд. Затем, для полного удаления воды из слоя PEDOT:PSS, подложки подвергались термическому отжигу при температуре 120°C в течение 30 минут. По данным, полученным при помощи атомно-силового микроскопа, толщина нанесенной пленки PEDOT:PSS составила 20-30 нм. АСМ снимок поверхности PEDOT:PSS приведен на рисунке 19 (a).

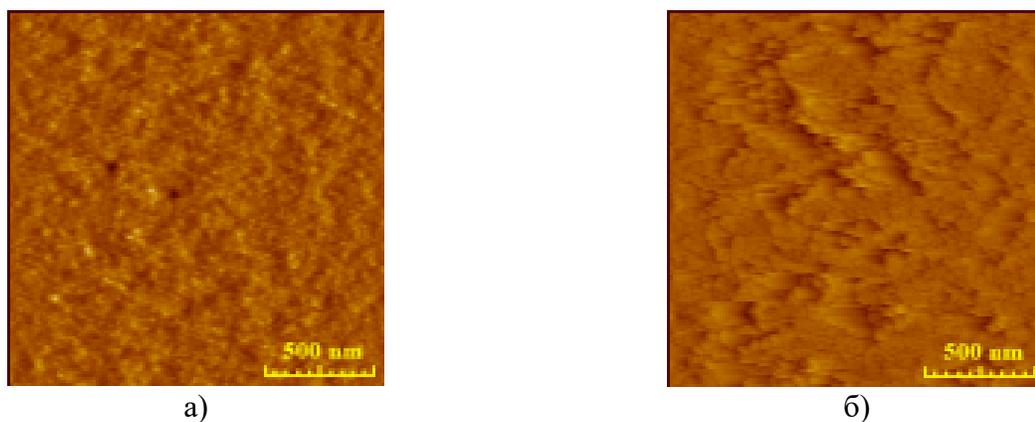


Рисунок 19 – Морфология поверхности буферного слоя PEDOT:PSS (а) и ZnO (б)

В качестве буферного слоя инвертированных ячеек был применен оксид цинка (ZnO). Ацетат цинка ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и моноэтаноламин ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) были последовательно растворены в изопропиловом спирте для нанесения золь-гель методом. Концентрация реагентов в растворе составила 0,5 М. Затем данный раствор наносился методом динамического центрифугирования на подготовленную подложку ИТО при скорости вращения 4000 об/мин. Для формирования гладкой структуры ZnO подложки ИТО подвергались термическому отжигу при температуре 450°C в муфельной печи в течение 1 часа. АСМ снимок представлен на рисунке 19 (б).

Для создания фотоактивного слоя полимерной солнечной ячейки на основе фуллереновых производных в 1 мл хлорбензола (Sigma-Aldrich) растворялась навеска компонентов активного слоя в весовом соотношении донор-акцептор 1:0,6. В качестве донора (~15,6 мг) использован РЗНТ (поли-3-гексилтиофен) от производителя Solaris Chem, уровень региорегулярности RR-95%. В качестве акцептора (~9,4 мг) применен РСВМ (фенил-С61-бутановой кислоты метиловый эфир) от компании Solenne BV, с уровнем чистоты более 99,5%. Затем раствор выдерживался при температуре не ниже 45°C при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке с подогревом не менее 24 часов. Для создания солнечной ячейки на основе бесфуллереновых производных в качестве донора и акцептора активного слоя в соотношении 1:1,3 применялась смесь полимеров РТВ7-Th:ITIC (Vorun New Material Technology Co., Ltd. с уровнем чистоты более 98%). Навеска РТВ7-Th (~11 мг) в течение 2 часов растворялась в 1 мл хлорбензола при температуре 70°C. Затем, в подготовленный раствор добавляли навеску ITIC (~14,4 мг). Раствор выдерживался при температуре 70°C и интенсивном перемешивании в течение 24 часов. В обоих случаях раствор фильтровался шприцевым 0,45 микронным фильтром. Для создания нанокompозитных образцов солнечных элементов в подготовленные растворы полимеров

РЗНТ:PCBM и РТВ7-Th:ITIC добавлялись наноструктуры фталоцианинов в концентрации 0,5 % от массы полимера.

Фотоактивный слой, на основе РЗНТ:PCBM и РТВ7-Th:ITIC, а также смесь и нанокомпозитов РЗНТ:PCBM:MPc и РТВ7-Th:ITIC:MPc (где М – Cu, Co, Ni, Zn) в объеме 25 мкл наносился методом центрифугирования при скорости вращения 2000 об/мин. На данной скорости подложки необходимо удерживать не менее 20-30 секунд до полного испарения растворителя. Толщина фотоактивного слоя при данной скорости вращения центрифуги составила 90-95 нм. После нанесения фотоактивного слоя применялся термический отжиг в течение 15 минут при температуре 120°C мин для повышения степени кристаллизации и качества пленки в целом. После проведения термического отжига, для обеспечения доступа к электроду на поверхности ИТО, при помощи ватной палочки, смоченной в изопропиловом спирте, удалялась часть фотоактивного слоя.

После получения пленок на поверхность образцов методом термического испарения в вакууме с помощью установки CY-1700x-sps-2 (Zhengzhou CY Scientific Instruments Co., Ltd) для инвертированных ячеек наносился слой оксида молибдена (MoO_3) толщиной 10 нм. Затем на поверхность был напылен металлический электрод. Алюминий применен в качестве электрода в ячейках прямой структуры, серебро – инвертированной структуры. Остаточное давление в рабочем объеме во время работы не превышало 10^{-5} Па. Танталовая лодочка была использована в качестве испарителя алюминия и серебра. Ток, протекающий через лодочку во время процесса напыления, изменялся в диапазоне 40-45 А. Образцы помещались в специальный держатель на расстоянии 150 мм от испарителя. Измерение толщины и скорости осаждения металла осуществлялись с помощью пьезоэлектрического кварцевого резонатора. Толщина осажденного металла на поверхности фотоактивного слоя составляла 150 нм при скорости напыления 2-3 нм/с. Для формирования 4 отдельных солнечных элементов на поверхности подложки с фотоактивным слоем напыление производилось при помощи теневых масок. Рабочая площадь каждого отдельного солнечного элемента составила 0,16 см².

Завершающим этапом создания солнечных элементов является инкапсуляция. Данный процесс необходим для предотвращения доступа кислорода на поверхность ячейки. Для инкапсуляции применена специальная полимерная смола (Ossila), отверждение которой наступает в течение 5-10 минут под воздействием УФ излучения длинной волны около 315 нм. Процесс производился следующим образом: на готовую поверхность образца наносилось небольшое количество инкапсулирующей смолы (около 0,05 мл). Затем на поверхность накладывалось покровное стекло (Biotain Hong Kong Co., 20мм x 10мм x 0,5мм). Далее следовала засветка под УФ лампой. После процесса полимеризации инкапсулирующей смолы солнечный элемент полностью герметизируется для предотвращения деградации фотоактивного слоя окружающей средой.

2.3 Методика исследования морфологии и структуры образцов

Исследование морфологии поверхности полученных образцов осуществлялись при помощи атомно-силового микроскопа JSPM-5400 (JEOL Ltd, Япония). Сканирование поверхности образцов осуществлялось с помощью зонда фирмы NT-MDT (жесткость кантилевера 3,1-37,6 Н/м, резонансная частота 140-390 кГц, радиус скругления зонда 10 нм) в полуконтактном режиме. Область сканирования образцов варьировалась от 0,1x0,1 мкм до 20x20 мкм при скорости сканирования 10 мкм/с. Расчет параметров морфологии поверхности осуществлялись при помощи программного пакета Winspmm Data Processing (JEOL Ltd).

Исследования кристаллической структуры образцов проводились методами рентгеновской дифрактометрии (X-Ray Diffraction, XRD). XRD измерения выполнялись на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S Shimadzu diffractometer (Japan). Исследование выполнено на базе НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Национально исследовательского Томского политехнического университета. Расшифровку дифрактограм проводили при помощи специального программного обеспечения «Crystallographica Search-Match» и международной кристаллографической базы данных «PDF-4».

2.4 Измерение спектров поглощения и квантовой эффективности

Исследование оптических характеристик и спектров фотолюминесценции пленок проводились на спектрометре Avantes AvaSpec-ULS2048CL-EVO. Диапазон регистрации длин волн прибора составляет 200-1100 нм. Время интегрирования прибора варьируется в пределах от 9 мкс до 59 с. В качестве источника излучения использован комбинированный дейтериево-галогеновый источник AvaLight-DHc света с рабочим диапазоном 200-2500нм.

Регистрация спектров квантовой эффективность была измерена на установке Newport IQE200. Спектральный диапазон данного прибора составляет 360-1100 нм.

2.5 Установка для измерения ВАХ в магнитном поле

Измерения ВАХ полученных образцов солнечных ячеек проводились при помощи потенциостата-гальваностата P20X (Elins) в режиме линейной развертки. Диапазон значений потенциала линейной развертки составлял от -100 до 850 мВ при скорости сканирования 100 мВ/с. Для проведения более точных измерений максимально допустимый диапазон потенциала и тока прибора не превышал 1 В и 2000 мкА соответственно. Схема установки приведена на рисунке 20. Для исследования влияния магнитного поля образец помещается между полюсами постоянного электромагнита. Напряженность магнитного поля варьировалась от 0 до 0,6 Тл. В обоих случаях поверхность ячейки освещалась с помощью лампы с

интенсивностью 100 мВт/см^2 в соответствии с международным стандартным спектром AM1,5.

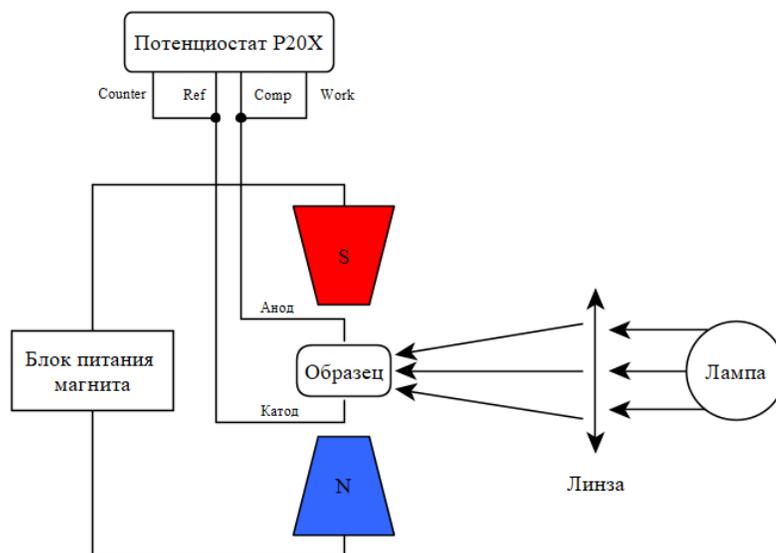


Рисунок 20 – Схема экспериментальной установки измерения ВАХ во внешнем магнитном поле

В ходе экспериментов, был выявлен эффект влияния магнитного поля (MFE – Magnetic Field Effect) на ток короткого замыкания органической полупроводниковой ячейки. MFE рассчитывался согласно методике [155]. Формула расчета эффекта влияния магнитного поля приведена ниже.

$$MFE = \frac{I_B - I_0}{I_0} \cdot 100\%, \quad (9)$$

где I_B – ток короткого замыкания в магнитном поле; I_0 – ток короткого замыкания без воздействия магнитного поля.

Одним из наиболее важных показателей любых фотовольтаических устройств является эффективность преобразования энергии (далее КПД). КПД определяется по следующей формуле:

$$\eta = \frac{U_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{IN}}, \quad (10)$$

где U_{OC} – напряжение холостого хода; J_{SC} – плотность тока короткого замыкания; FF – фактор заполнения; P_{IN} – входная мощность падающего излучения.

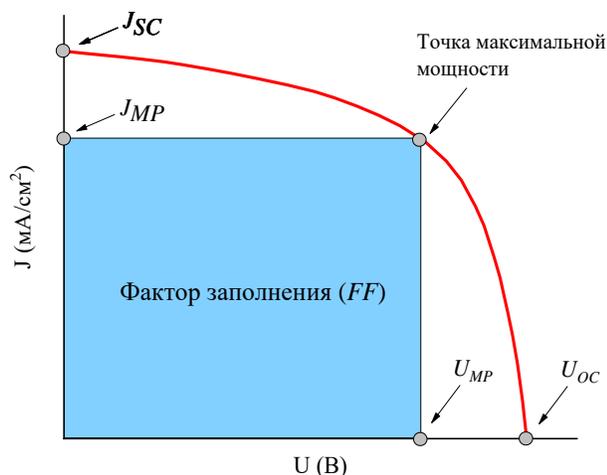


Рисунок 21 – Вольтамперная характеристика солнечного элемента

Фактор заполнения (FF) определяет эффективность процесса генерации носителей заряда в СЭ. Фактор заполнения определяется отношением максимальной мощности солнечного элемента к произведению напряжения холостого хода и плотности тока короткого замыкания:

$$FF = \frac{J_{MP} \cdot U_{MP}}{J_{SC} \cdot U_{OC}}, \quad (11)$$

где J_{MP} и U_{MP} – плотность тока и напряжение в точке максимальной мощности солнечного элемента. На рисунке 21 приведена типичная вольтамперная характеристика солнечного элемента, где отражены все необходимые параметры для расчета КПД.

2.6 Измерение спектров импеданса

За последние несколько лет применение электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) резко возросло благодаря возможности определять множество физических и электронных параметров, таких как коэффициенты диффузии, константы скорости переноса электрона, механизмы адсорбции, сопротивления переноса заряда, емкости и т.д. Благодаря данному методу можно получить информацию о процессах, протекающих как в объеме, так и на границе раздела исследуемого объекта.

Измерения спектров импеданса были проведены при помощи потенциостата P-45X (Elins) с дополнительно установленным модулем частотного анализатора FRA-24M. Данный модуль предназначен для измерения импедансных характеристик на переменном токе. Частотный анализатор в своем составе имеет два высокоскоростных аналого-цифровых преобразователя (АЦП). Первый модуль

АЦП применяется для регистрации переменного сигнала тока, второй – для измерения значения потенциала. Помимо этого, модуль частотного анализатора имеет высокостабильный генератор синусоидального сигнала. Обработку измеренных значений тока и приложенного напряжения осуществляет главный микропроцессор. По анализу сдвига фаз и отношения амплитуд этих значений рассчитываются величины сопротивлений мнимой и действительной частей спектра импеданса исследуемого образца [156].

Эквивалентная электрическая схема фотовольтаической ячейки, показанная на рисунке 22, использовалась для анализа годографов импеданса (где R_1 (R_w) является эквивалентным сопротивлением многослойной пленки ($R_{ITO}+R_{Al}$ +сопротивление фотоактивного слоя), R_2 (R_{rec}) – сопротивление, характеризующее рекомбинацию локализованных электронов с дырками).

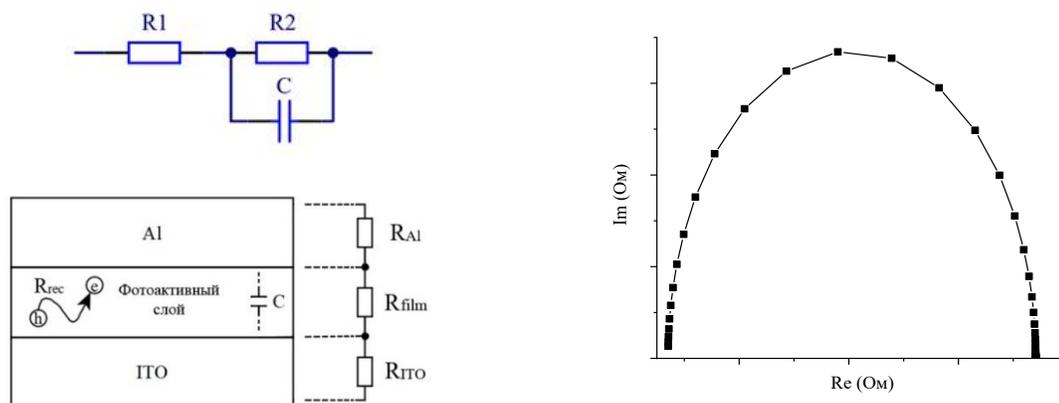


Рисунок 22 – Эквивалентная электрическая схема и годограф импеданса

Фитинг и анализ параметров спектров проводились с помощью программного пакета EIS-analyzer. С помощью данного программного обеспечения были рассчитаны значения емкости C и значения R_{rec} и R_w . Анализ результатов импедансометрии проводился согласно диффузионно-рекомбинационной модели [157]. Значение эффективной скорости рекомбинации носителей заряда k_{eff} определено по максимальному значению дуги годографа и соответствует формуле:

$$\omega_{eff} = k_{eff} \quad (12)$$

Значение эффективного времени жизни носителей заряда τ_{eff} в пленках рассчитано по формуле:

$$\tau_{eff} = \frac{1}{k_{eff}} \quad (13)$$

Эффективная длина свободного пробега носителей заряда вычислялась по формуле:

$$D_{eff} = \frac{R_k}{R_w} \cdot k_{eff} \cdot L^2 \quad (14)$$

Поскольку процесс переноса носителей заряда и рекомбинация зависят от подвижности, важным фактором исследования тонких пленок является изучение подвижности носителей заряда. Существует несколько способов измерения данного параметра в органических полупроводниках [158], например, DI-SCLC (dark injection space-charge-limited current), CELIV (carrier extraction by linearly increasing voltage), но наиболее традиционным является методика измерения времени пролета носителей через образец (ToF – time of flight). При этом толщина исследуемой пленки должна превышать 1 мкм, что существенно больше толщины исследуемых в данной работе образцов. Применение метода импедансной спектроскопии для анализа подвижности носителей заряда имеет следующие преимущества: процесс измерения можно проводить при любой толщине пленок, а также метод позволяет одновременно определить несколько характеристик исследуемых пленок, например, сопротивление и емкость. Подвижность носителей заряда, полученная при помощи измерения импедансных характеристик, рассчитана согласно методике [159]. Формула приведена ниже:

$$\mu = \frac{4}{3} \cdot \frac{L^2}{V_0 \cdot \tau_D}, \quad (15)$$

где L – толщина пленки; V_0 – приложенное напряжение; τ_D – время пробега носителей заряда. Время пробега носителей [160] рассчитывается как произведение сопротивления пленки (R_w) на емкость пленки:

$$\tau_D = R_w \cdot C \quad (16)$$

Как и во всех отраслях науки, полученные экспериментальные данные EIS интерпретируются при помощи «моделей». Модели, применяемые для анализа полученных данных, делятся два класса: первый класс – аналоговые модели, второй – физические модели. Аналоговые модели представляются собой электрические эквивалентные цепи. Модели данного класса не способны в полной мере дать описание физическим и электрохимическим свойствам исследуемой системы; применяются для того, чтобы воспроизвести их. С другой стороны, физические модели применяются для того, чтобы воспроизвести не только интересное явление, но и учесть механизмы процессов, происходящих на границе раздела [161].

3 ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА

Органические наноструктурные материалы на основе π -сопряженных молекул используются в электронных устройствах с расширенными функциональными возможностями благодаря их выдающимся физическим свойствам, таким как малый вес, высокая гибкость и низкая себестоимость [162,163]. Как правило, в кристаллических органических материалах перенос заряда, поглощение света и проявление магнитных эффектов напрямую зависят от структуры, морфологии и молекулярной ориентации. Следовательно, для получения необходимых свойств, важную роль играет процесс механизма роста на этапе синтеза и изучение морфологии поверхности наноструктур. Несмотря на то, что наноструктурированные материалы на основе органических полупроводников были получены давно, электрофизические явления и магнитные эффекты на текущий момент являются мало изученными.

3.1 Влияние размерного ограничения на спектры поглощения пленок фталоцианинов

Эффекты квантового ограничения особо сильно проявляются в системах пониженной размерности. К ним можно отнести одномерные (1D) наноструктуры, такие как нанострежни, наноленты, нанотрубки, наночастицы и т.д. Среди них можно выделить одномерные органические наноструктуры, состоящие из небольших функциональных молекул. Одномерные структуры формируются за счет водородной связи, Ван-дер-Ваальсовского и π - π взаимодействия. Благодаря этим взаимодействиям имеется возможность создания высокоупорядоченных 1D наноструктур, состоящих из органических молекул [164]. В тоже время не до конца изучен вопрос, связанный с исследованием влияния размерности системы на генерацию и транспорт носителей заряда в органических полупроводниках.

В связи с этим в настоящем параграфе представлены исследования структурных и оптических свойств пленок, полученных методом термического напыления в вакууме и нанолент, полученных методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы (TG-PVD) [165,166].

Для определения толщины пленок на поверхности образца иглой наносилась царапина. Толщина определена как разность уровней профилей царапины и неповрежденного участка пленки. Исследования АСМ снимков показали, что средние толщины термически напыленных твердых пленок и нанолент для всех образцов фталоцианина и его металлокомплексов варьировались в диапазоне 110 ~ 120 нм.

Снимок морфологии поверхности твердой пленки и нанолент фталоцианина и его металлокомплексов приведены в масштабе 2 мкм на 2 мкм на рисунке 23 (а).

Анализ снимков атомно-силового микроскопа показывает, что поверхность пленок, полученных при термическом напылении в вакууме представляет собой неоднородную зернистую структуру. Средний размер зерен варьируется в пределах 40-50 нм (± 2 нм). Шероховатость пленок лежит в пределах 17-20 нм (± 2 нм).

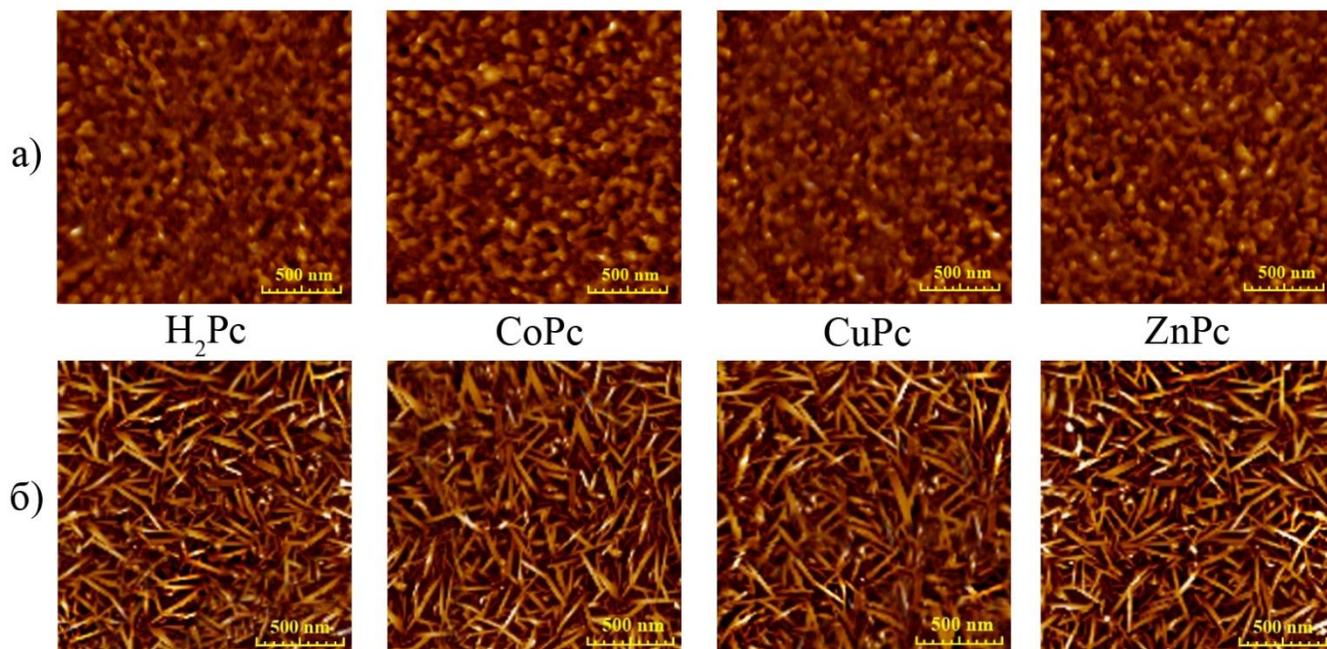


Рисунок 23 – АСМ изображения твердых пленок и нанолент фталоцианина

АСМ изображения нанолент фталоцианина в масштабе 2 мкм на 2 мкм, полученных методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы (TG-PVD) представлены на рисунке Рисунок 23. Из рисунка видно, что поверхность пленки состоит из множества наноразмерных лент, покрывающих всю поверхность подложки. Средний размер поперечного сечения лент составляет $\sim 5-7$ нм. В таблице 1 приведены сравнительные характеристики вакуумно-осажденных пленок и пленок, полученных методом TG-PVD.

Таблица 1 – Сравнение размерности твердой пленки и нанолент фталоцианина.

Параметр	H ₂ Pc	CoPc	ZnPc	CuPc
Шероховатость термически напыленной пленки, нм	19 \pm 2	20 \pm 2	18 \pm 2	17,5 \pm 2
Средний размер поперечного сечения нанолент, нм	7,5 \pm 1	5,5 \pm 1	4,5 \pm 1	4,7 \pm 1

В процессе формирования твердой пленки при термическом напылении в вакууме адсорбция органических молекул на поверхности подложки возникает за счет Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия (рисунок 24, а). Твердые пленки фталоцианинов, полученных в вакууме являются аморфными.

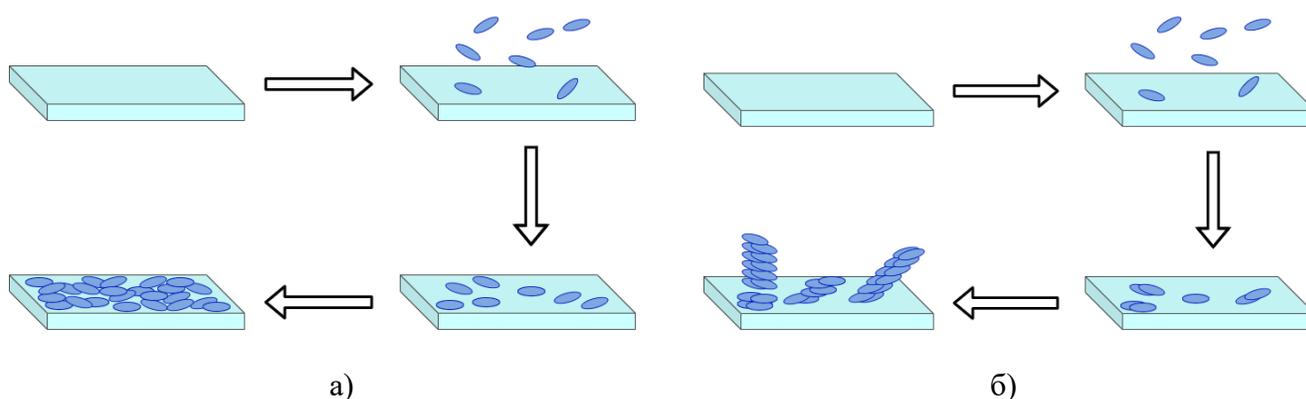


Рисунок 24 – Процесс формирования наноструктур фталоцианина при термическом напылении в вакууме (а) и осаждение из паровой фазы (б).

При формировании нанолент фталоцианинов из паровой фазы сублимирование молекул фталоцианинов и дальнейшая конденсация пара из потока разряженного инертного газа (Ar или N₂) на поверхности подложки зависит от процесса перенасыщения (рисунок 24, б) [167]. При изменении условий осаждения, таких как температуры испарения, температуры подложки или скорости потока газа изменяется степень перенасыщения пара. Кристаллическая структура и морфология поверхности пленок зависит от величины перенасыщения. Уменьшение температуры паровой фазы вдоль длины кварцевой трубки приводит к градиентному по толщине формированию нанолент на поверхности подложки. Последующий рост и самоорганизация молекул на подложке осуществляется вдоль молекулярной оси за счет π - π^* взаимодействия.

На рисунке 25 приведены спектры поглощения пленок, полученных методом термического осаждения в вакууме и нанолент, полученных методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы.

Спектры поглощения пленок имеют две интенсивные полосы в области 300-400нм, относящиеся к В-диапазону и в области 650-700 нм (Q-диапазон). Полоса в В-диапазоне относится к смешанным π - π^* и n - π^* переходам $a_{2u} \rightarrow ^2e_g$ и $b_{2u} \rightarrow ^2e_g$ смешанным π - π^* и n - π^* переходам $a_{2u} \rightarrow ^2e_g$ и $b_{2u} \rightarrow ^2e_g$, а полоса в Q-диапазоне соответствует π - π^* переходу $a_{1u} \rightarrow ^2e_g$ [168]. Расщепление спектров поглощения на два пика в Q-диапазоне связано с Давыдовским расщеплением [169]. Характеристики спектров поглощения полученных образцов в В- и Q-диапазонах приведены в таблице 2.

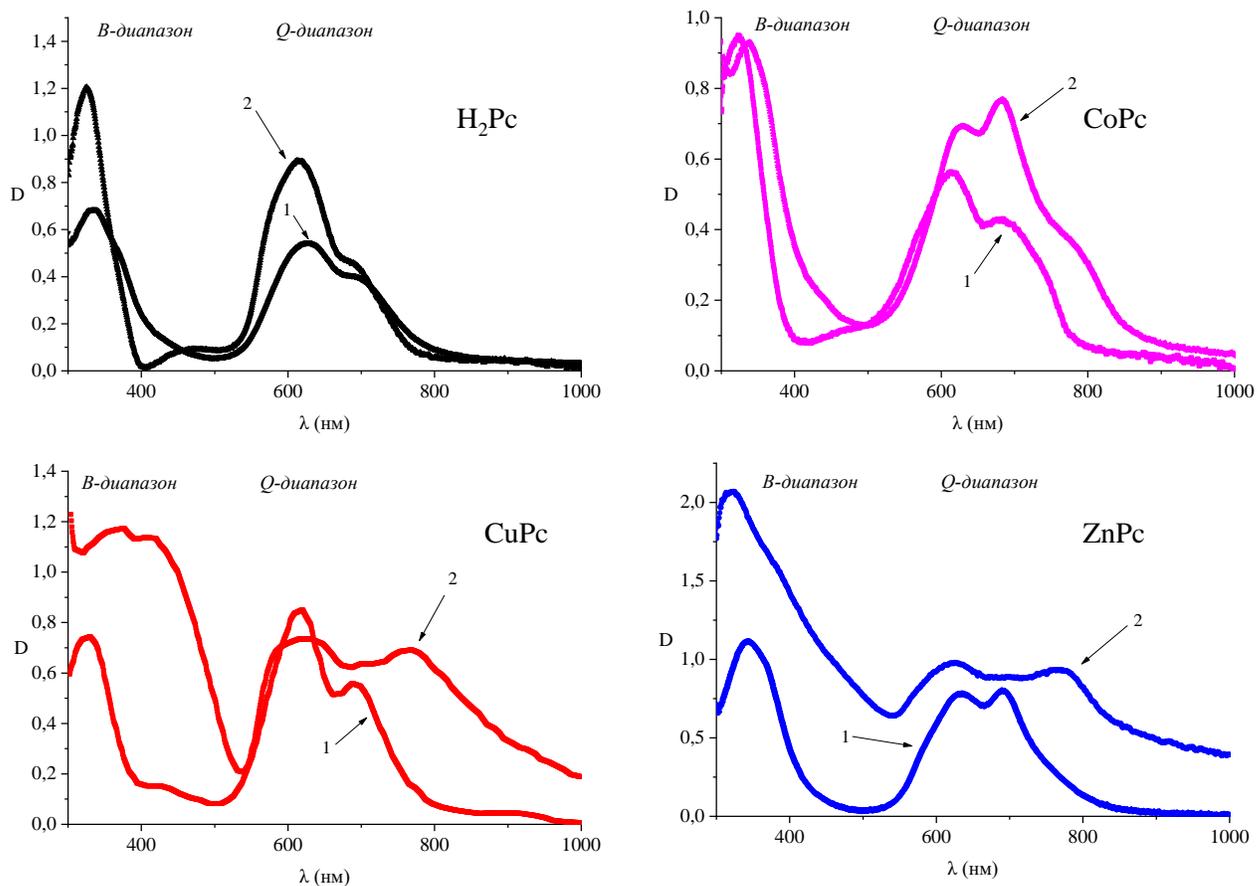


Рисунок 25 – Спектры поглощения твердых пленок фталоцианина и его металлокомплексов, полученных методом термического испарения (1) и нанолент, полученных методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы (2)

На рисунке 25 (кривая 1) показан спектр вакуумно-осажденной пленки безметалльного фталоцианина (H₂Pc). Спектр поглощения в области В-диапазона имеет максимум на длине волны $\lambda=331$ нм. Кроме того, спектр имеет два дополнительных максимума находящиеся на длинах волн $\lambda_1=624$ и $\lambda_2=699$ в Q-диапазоне. Максимумы спектра поглощения нанолент H₂Pc (кривая 2) сдвигаются на 6 нм в В- и на 9 нм в Q-диапазонах относительно вакуумно-осажденной пленки. Кроме того, в максимумах поглощения нанолент наблюдается увеличение значений оптических плотностей в 2 раза. Спектр поглощения вакуумно-осажденной пленки CoPc (кривая 1) имеет три максимума, наблюдаемых на длинах волн $\lambda=335$ (В-диапазон) и на $\lambda_1=624$, $\lambda_2=677$ (Q-диапазон). Максимумы спектров поглощения нанолент CoPc (кривая 2) также сдвигаются в В- и Q-диапазонах (относительно

вакуумно-осажденной пленки). Полуширины максимумов в В- диапазоне уменьшается (на 29 нм), а в Q-диапазоне – возрастает (на 13 нм).

Таблица 2 – Оптические характеристики твердых пленок и нанолент фталоцианинов

Образец	<i>В-диапазон</i>		<i>Q-диапазон</i>	
	Максимум, нм	Полуширина, нм	Максимум, нм	Полуширина, нм
Вакуумно-осажденная пленка H ₂ Pc	$\lambda=331$	63	$\lambda_1=624, \lambda_2=699$	138
Наноленты H ₂ Pc	$\lambda=325$	89	$\lambda_1=615, \lambda_2=690$	155
Вакуумно-осажденная пленка CoPc	$\lambda=335$	87	$\lambda_1=624, \lambda_2=677$	182
Наноленты CoPc	$\lambda=322$	58	$\lambda_1=611, \lambda_2=684$	195
Вакуумно-осажденная пленка CuPc	$\lambda=324$	66	$\lambda_1=614, \lambda_2=691$	163
Наноленты CuPc	$\lambda_1=369, \lambda_2=415$	175	$\lambda_1=616, \lambda_2=763$	278
Вакуумно-осажденная пленка ZnPc	$\lambda=342$	91	$\lambda_1=632, \lambda_2=690$	171
Наноленты ZnPc	$\lambda=321$	124	$\lambda_1=623, \lambda_2=770$	231

В спектрах поглощения нанолент CuPc (кривая 2), помимо смещения максимумов, наблюдается изменение формы полос поглощения относительно твердой пленки (кривая 1). Максимумы спектра в В- и Q-диапазонах смещаются в длинноволновую область. Наблюдается значительное уширение спектра поглощения нанолент и увеличение значения оптической плотности. Спектр поглощения нанолент ZnPc (кривая 2) также претерпевает изменения формы и значения оптической плотности относительно твердой пленки (кривая 1). В коротковолновой полосе поглощения нанолент ZnPc наблюдается гипсохромный сдвиг максимума на 21 нм и увеличение полуширины в 1,5 раза. В Q-диапазоне также наблюдается смещение максимумов: λ_1 на 9 нм и λ_2 на 80 нм; увеличение полуширины в 1,4 раза и значения оптической плотности в 1,4 раза.

Рентгенофазовый анализ образцов нанолент фталоцианино выполнен на дифрактометре XRD-7000S с использованием медного излучения CuK_α -излучения ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Съемку проводили в диапазоне углов 2θ от 5° до 30° с шагом $0,02^\circ$. Время съемки (сканирования) на каждом шаге составляло 4 секунды. Рабочее напряжение и сила тока установки составляла 40 кВ и 30 мА.

На рисунке Рисунок 26 приведены дифрактограммы фталоцианина и его металлокомплексов. Фталоцианиновые структуры могут существовать в нескольких кристаллических модификациях [151]. Наиболее известны термически метастабильная α -фаза и стабильная β -фаза. На рисунке 27 приведены геометрии расположения кристаллитов для разных фаз. Основным отличием между двумя кристаллическими фазами это угол наклона между нормалью к плоскости молекулы (рисунок 27). Анализ дифрактограмм безметалльного фталоцианина (H_2Pc) показал два максимума на углах $7,28^\circ$ и $9,41^\circ$ (положение по 2θ), что соответствует плоскостям дифракции (200) и (100). Положение рефлексов соответствует эталонной дифрактограмме PDF-000-42-1889 позволяет определить, что молекулы безметалльного фталоцианина находятся в χ -фазе [170,171].

Фталоцианины легированные медью и кобальтом находятся в β -фазе [172,173]. Они имеют один дифракционный пик, максимум которых наблюдается на углах $7,09^\circ$ и $7,10^\circ$ соответственно, что относится к плоскости дифракции (100). Положение рефлексов соответствует эталонным дифрактограммам: PDF-000-11-0893 для CuPc и PDF-000-14-0948 для CoPc .

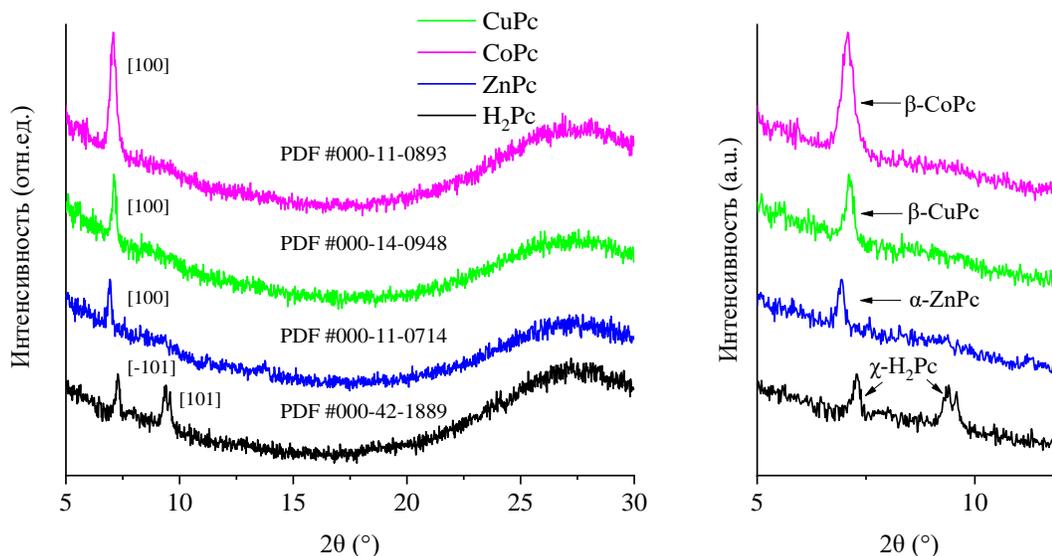


Рисунок 26 – Рентгеновские образцов фталоцианина H_2Pc и его металлокомплексов CoPc , ZnPc , CuPc

Максимальный рефлекс для фталоцианина легированного цинком наблюдается при значении $2\theta - 6,94^\circ$ с индексом Миллера (100). Это соответствует α -фазе (PDF 000-11-0714) [172].

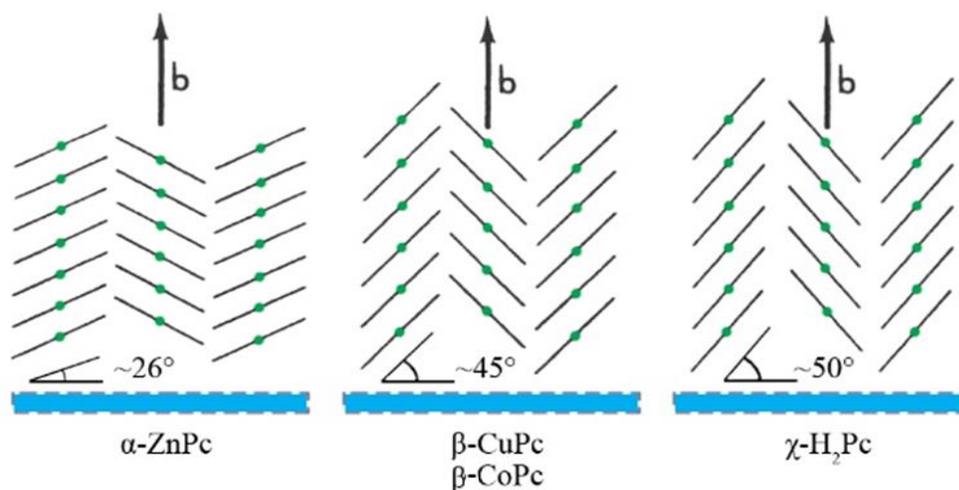


Рисунок 27 – Схематическое расположение молекул в различных фазах

Так же в дифрактограммах наблюдаются два размытых гало. Их наличие может объясняться как содержанием рентгеноаморфных включений, так и наноструктур в образцах. Детальное исследование углеродных структур, таких как фталоцианин затруднительно [174]. По-видимому, в использованных в работе режимах напыления (нанесения подложки), процесс кристаллизации подложки только начинается, о чем свидетельствует наличие кристаллических пиков низкой интенсивности на дифрактограммах в области 7° и аморфных гало.

В тонких пленках, полученных методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы, молекулы плотно упакованы по сравнению с пленками, полученными методом термического напыления в вакууме, в результате чего их оптические свойства усложняются межмолекулярными взаимодействиями. Кроме того, при переходе от твердой пленки к нанолентам фталоцианинов возрастает величина Давыдовского расщепления. Наблюдаемые уширения полос и сдвиг максимумов в Q- и В-диапазонах в спектрах поглощения нанолент фталоцианинов связаны с фазовым переходом [175,176]. Поэтому все фотопроцессы в этом случае протекают в супрамолекулярных системах: молекулярных и агрегированных формах.

3.2 Фотовольтаические и электрофизические характеристики тонких пленок

Качественное и количественное изменения спектров поглощения фталоцианинов будет оказывать влияние на фотоэлектрические и электрофизические характеристики. Для измерения вольтамперных характеристик и спектров импеданса была получена фотоэлектрическая ячейка, состоящая из следующих слоев: 1 – стеклянная подложка; 2 – прозрачный проводящий слой поликристаллического ITO (анод); 3 – фотоактивный слой МРс; 4 – алюминиевый электрод (катод). Структура фотоэлектрических ячеек приведена на рисунке 28 (а).

На поверхность пленки фталоцианина методом термического осаждения в вакууме (при остаточном давлении 10^{-5} Па) напылялся токосъемный алюминиевый электрод толщиной 150 нм при скорости напыления 1 нм/с. Алюминиевый катод имеет работу выхода электронов, равную -4,2 эВ, согласующуюся с энергией НСМО для фталоцианинов. Противоеlectродом (анод) был слой ITO, нанесенный на стеклянную подложку. Диаграмма энергетических уровней исследуемых образцов представлена на рисунке 28 (б).

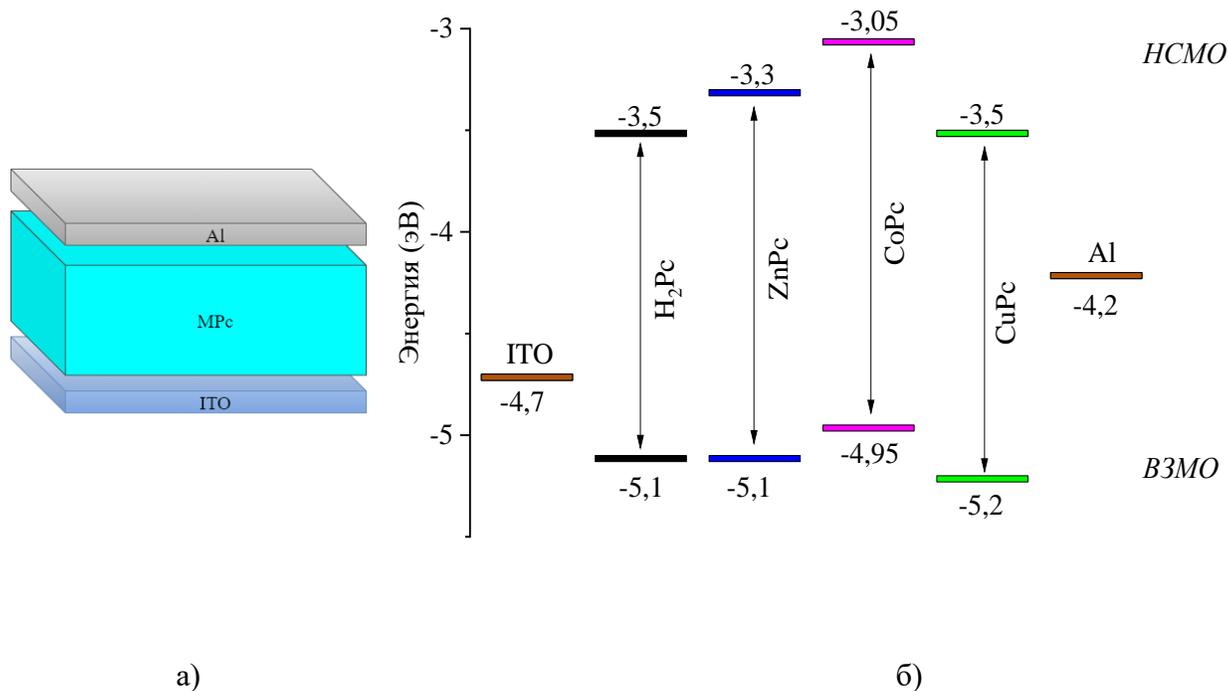


Рисунок 28 – Структура фотовольтаической ячейки (а) и диаграмма энергетических уровней (б)

Ширина запрещенной зоны фталоцианинов варьируется в пределах 1,6 – 1,9 эВ. Расположение уровней энергий ВЗМО и НСМО фталоцианинов имеет разное

значение [177]. Известно [178,179], что в зависимости от центрального атома металла в макроцикле фталоцианина образуются гибридные рецепторные орбитали металла d_{sp^2} , вследствие чего наблюдается изменение электронной плотности атомов азота, расположенных на периферии. Таким образом, изменяется распределение электронной плотности внутри молекулы, что оказывает влияние на электрофизические характеристики фталоцианинов.

Вольтамперные характеристики твердых пленок и нанолент на основе фталоцианина и его металлокомплексов представлены на рисунке 29. Основные фотоэлектрические характеристики образцов представлены в таблице 3.

Анализ кривых рисунка 29 и таблицы 3 показывает, что вольтамперные характеристики полученных образцов являются нелинейными. Параметры ВАХ вакуумно-осажденной пленки безметалльного фталоцианина H_2Pc (кривая 1) имеет следующие значения: $U_{oc} = 0,76$ В, $J_{sc} = 5,0$ мкА/см², $U_{max} = 0,28$ В и $J_{max} = 1,9$ мкА/см², $FF = 0,14$. У нанолент H_2Pc (кривая 2) наблюдается увеличение значений J_{sc} и J_{max} до $6,8$ мкА/см² и $2,9$ мкА/см². Значение фактора заполнения (FF) изменилось до $0,18$.

Напряжение холостого хода (U_{oc}) нанолент $CoPc$ (кривая 2) имеет большее значение по сравнению с вакуумно-осажденной пленкой $CoPc$ (кривая 1). Помимо этого, наблюдается увеличение значений плотностей тока до $J_{sc} = 7,8$ мкА/см², $J_{max} = 3,6$ мкА/см² и фактора заполнения $FF = 0,21$.

Параметры ВАХ фотоячейки на основе твердой пленки $CuPc$ (кривая 1), не сильно отличаются от параметров ВАХ твердой пленкой $CoPc$. В нанолентах $CoPc$ (кривая 2) наблюдается изменение параметров ВАХ по сравнению с пленкой, полученной методом термического осаждения. Значение J_{sc} возросло в 1,5 раза, напряжение U_{oc} возросло до $0,87$ В, значение фактора заполнения увеличилось до $0,2$.

Значение параметров ВАХ вакуумно-осажденных пленок $ZnPc$ (кривая 1) ($U_{oc} = 0,86$ В, $J_{sc} = 9,5$ мкА/см², $U_{max} = 0,31$ В, $J_{max} = 3,7$ мкА/см²) имеют высокие значения по сравнению с другими пленками, полученным методом термического осаждения. Изменение значения напряжения холостого хода (U_{oc}) связано с повышением квазиуровня Ферми. В наноленты $ZnPc$ наблюдается возрастание плотности тока короткого замыкания (J_{sc}) в 1,5 раза, напряжения холостого хода (U_{oc}) возросло до 1 В, максимальная плотности тока (J_{max}) составила $3,7$ мкА/см².

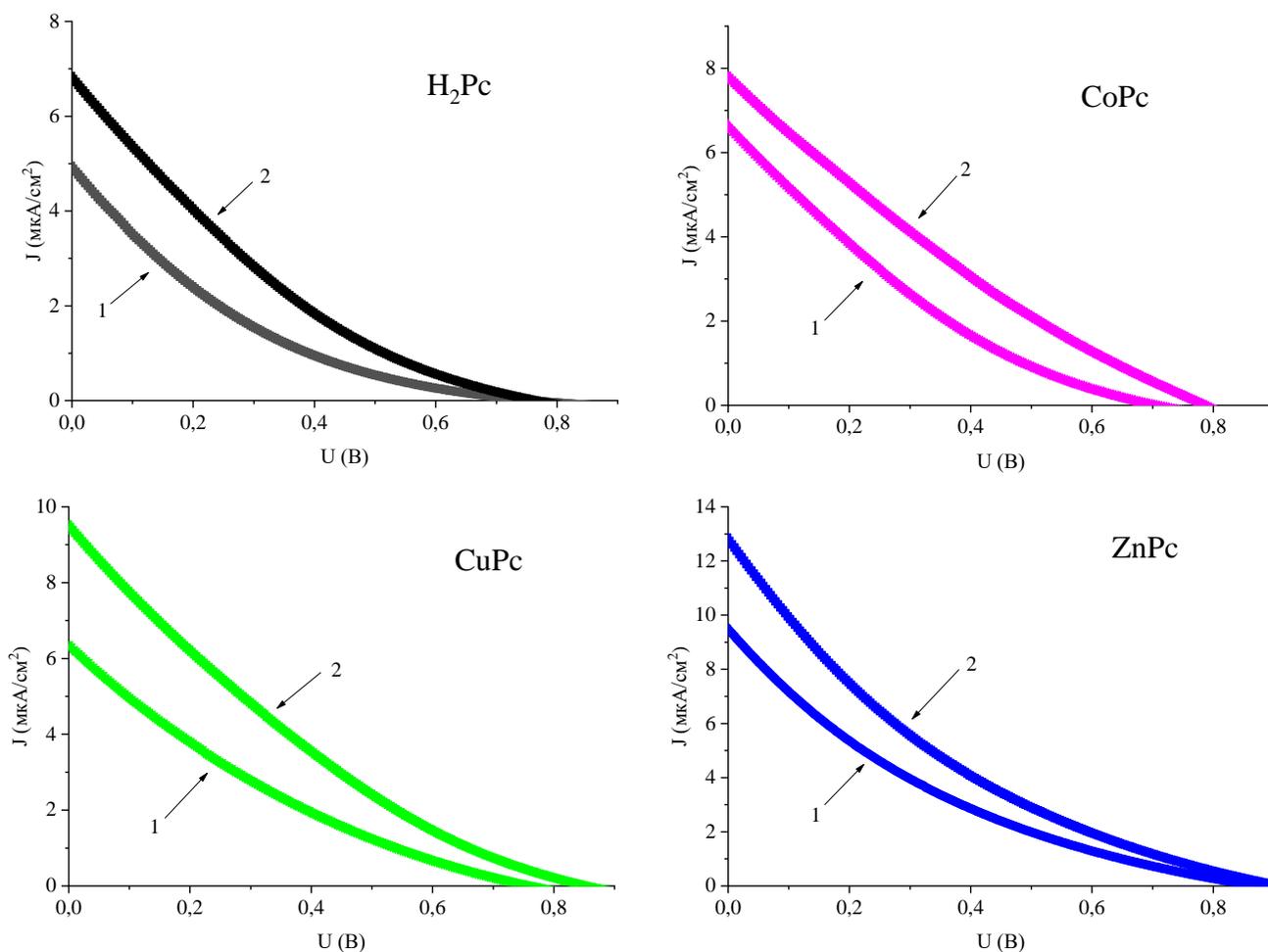


Рисунок 29 – Сравнение вольтамперных характеристик твердых пленок (1) и нанолент (2) фталоцианинов

Очевидно, что в нанолентах из-за уширения полос поглощения по сравнению с вакуумно-осажденными пленками в В- и Q-диапазонах увеличивается количество носителей заряда в следствие чего возрастает значение тока короткого замыкания, напряжения холостого хода и фактора заполнения [180–182]. Параметры вольтамперных характеристик нанолент коррелируют со изменениями в спектрах поглощения нанолент.

Таблица 3 – Параметры ВАХ твердых пленок и нанолент фталоцианинов

Образец	U_{oc} , (В)	J_{sc} , (мкА/см ²)	U_{max} , (В)	J_{max} , (мкА/см ²)	FF
Вакуумно-осажденная пленка H ₂ Pc	0,76	5,0	0,28	1,9	0,14
Наноленты H ₂ Pc	0,76	6,8	0,31	2,9	0,18
Вакуумно-осажденная пленка CoPc	0,69	6,7	0,28	2,8	0,18
Наноленты CoPc	0,81	7,8	0,36	3,6	0,21
Вакуумно-осажденная пленка CuPc	0,75	6,4	0,32	2,7	0,18
Наноленты CuPc	0,87	9,4	0,37	4,2	0,20
Вакуумно-осажденная пленка ZnPc	0,86	9,5	0,31	3,7	0,14
Наноленты ZnPc	0,99	13,1	0,35	4,9	0,16

Повышение значения тока короткого замыкания ВАХ нанолент фталоцианинов может быть связано с рядом причин: уменьшение рекомбинации носителей заряда в активном слое, усиление транспорта носителей заряда за счет увеличения площади поверхности раздела [183]. Для определения механизмов транспорта и рекомбинации носителей заряда были проведены измерения спектров импеданса вакуумно-осажденных пленок и нанолент фталоцианинов. Импеданс спектры ячеек в координатах Найквиста на основе твердых пленок и нанолент представлены на рисунке 30. Для интерпретации спектров импеданса использовалась эквивалентная электрическая схема. Фитинг спектров импеданса рассчитывался при помощи программного пакета EIS-analyzer. В таблице 4 представлены основные электротранспортные свойства СЭ, где (R_w) – эквивалентное сопротивление пленки; (R_{rec}) – сопротивление, характеризующее рекомбинацию локализованных электронов с дырками; (k_{eff}) – эффективная скорость рекомбинации носителей заряда; (τ_{eff}) – эффективное время жизни носителей заряда; (D_{eff}) – эффективная длина свободного пробега носителей заряда.

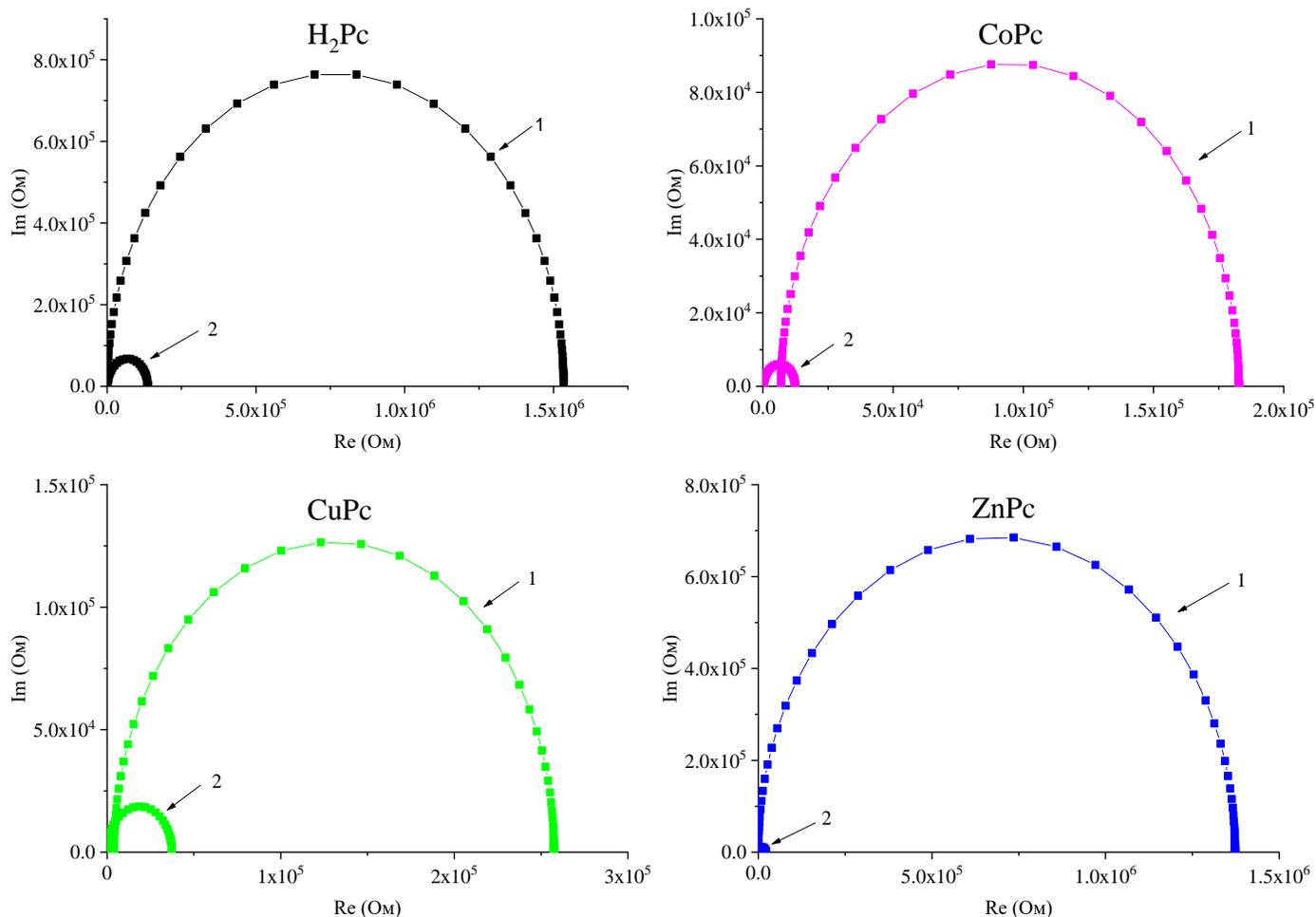


Рисунок 30 – Годограф импеданса СЭ твердых пленок (1) и нанолент (2) фталоцианинов

Анализ годографов на таблицы 4 показывает, что вакуумно-осажденная пленка H_2Pc имеет высокое значение эквивалентного сопротивления $R_w = 32621 \text{ Ом}$ и как следствие – низкую проводимость. Значение сопротивления R_w нанолент H_2Pc (рисунок 30 (а), кривая 2) уменьшилось в 2,5 раза (13174 Ом). Значение эффективной длины свободного пробега носителей заряда (D_{eff}) нанолентах H_2Pc возрастает значение. В тоже время уменьшается значение рекомбинационного сопротивления (R_k).

Годографы импеданса твердой пленки $CoPc$ (кривая 1) и нанолент $CoPc$ (кривая 2) показаны на рисунке 30. Значение эквивалентного сопротивления R_w нанолент уменьшается в 19 раз, эффективная длины свободного пробега (D_{eff}) возрастает на 2 порядка. Подвижность носителей заряда (μ) в нанолентах увеличилась в 3 раза.

Таблица 4 – Электротранспортные свойства полученных образцов СЭ на основе твердых пленок и нанолент

Образец	D_{eff} , ($см^2 \cdot с^{-1}$)	k_{eff} , ($с^{-1}$)	τ_{eff} , ($мс$)	R_{rec} , ($Ом$)	R_w , ($Ом$)	μ , ($см^2/Vс$)
Вакуумно-осажденная пленка H_2Pc	$9,84 \cdot 10^{-8}$	15,25	68,1	$1,41 \cdot 10^6$	32621	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Наноленты H_2Pc	$1,28 \cdot 10^{-7}$	70,7	13,1	$1,32 \cdot 10^5$	13174	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Вакуумно-осажденная пленка $CoPc$	$9,40 \cdot 10^{-8}$	26,12	39,71	$1,60 \cdot 10^5$	6986,1	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Наноленты $CoPc$	$1,77 \cdot 10^{-6}$	330,18	3,9	12126	369,2	$5,1 \cdot 10^{-5}$
Вакуумно-осажденная пленка $CuPc$	$7,15 \cdot 10^{-7}$	64,10	16,64	$2,49 \cdot 10^5$	4053,8	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Наноленты $CuPc$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	149,9	6,59	37298	62,6	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Вакуумно-осажденная пленка $ZnPc$	$1,24 \cdot 10^{-5}$	13,12	84,1	$1,38 \cdot 10^6$	174,1	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Наноленты $ZnPc$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	230	4,42	21124	61,1	$1,9 \cdot 10^{-4}$

В нанолентах $CuPc$ (кривая 2) по сравнению с твердыми пленками (кривая 1) значение эффективной длины свободного пробега (D_{eff}) возросло на 2 порядка, величина рекомбинационного сопротивления (R_{rec}) уменьшилась в 7,5 раз. Значение эквивалентного сопротивления пленки R_w нанолент понизилось до 62,6 Ом. Подвижность носителей заряд возросла на порядок. По сравнению с твердыми пленками (кривая 1) значение R_w нанолент $ZnPc$ (кривая 2) уменьшилось до 61,1 Ом. Кроме того, наблюдается возрастание значения D_{eff} до значения $1,19 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Низкое значение R_w и высокое значение эффективной длины свободного пробега D_{eff} свидетельствует о том, что в нанолентах образуется меньшее количество поверхностных дефектов (ловушек) по сравнению с вакуумно-осажденными пленками благодаря высокой упорядоченности молекул.

На рисунке 31 показаны схемы движения носителей заряда в вакуумно-осажденной пленке (а) и в нанолентах (б) фталоцианина и его металлокомплексов. Очевидно, что пленка, полученная методом термического напыления (рисунок 31,

а) не имеет четкой структуры. Наличие локальной неоднородности пленки уменьшает эффективную длину свободного пробега носителей заряда (D_{eff}), создавая препятствия вдоль пленки. В нанолентах молекулы структурируются вдоль молекулярной оси и образуют ламельную структуру (рисунок 31, б). В этом случае заряд способен двигаться вдоль наноленты, имея меньшее количество препятствий, что приводит к возрастанию значения D_{eff} .

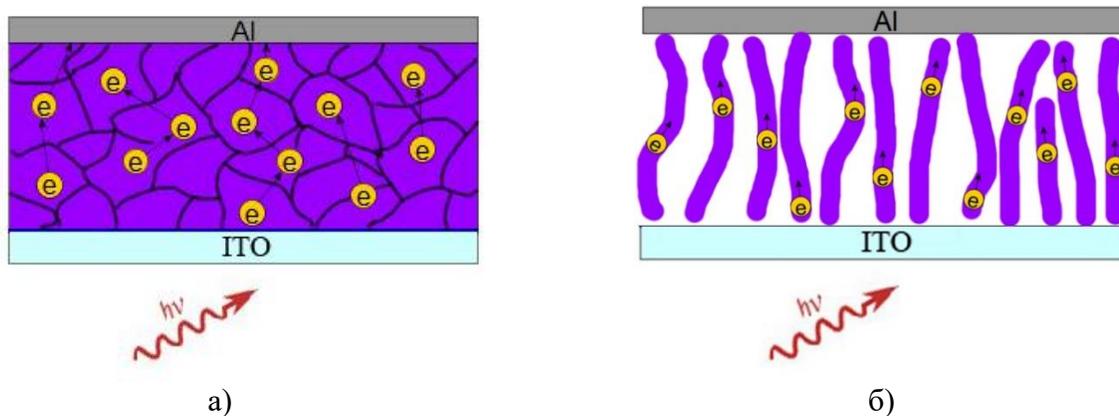


Рисунок 31 – Схема движения носителей заряда в твердых пленках (а) и нанолентах (б)

Наблюдаемые изменения электрофизических характеристик связаны с размерными ограничениями, возникающими при самоорганизации молекул фталоцианинов в наноленты [184,185]. Так, в пленке, полученной методом термического напыления, из-за неоднородности структуры пленок, по сравнению с нанолентами уменьшается более чем в 10 раз эффективная длина свободного пробега носителей заряда (D_{eff}) и увеличивается на два порядка рекомбинационное сопротивление (R_{rec}). Напротив, в нанолентах благодаря тому, что молекулы группируются вдоль молекулярной оси образуются одномерные проводящие ламельные структуры. В этих структурах по данным импеданс спектров возрастает проводимость, сокращается время нахождения носителей заряда в ловушках (τ_{eff}). Возрастание эффективной скорости рекомбинации носителей заряда (k_{eff}) в лентах связано с увеличением плотности носителей заряда при поглощении света, так как в лентах при плотной упаковке молекул растет удельная поверхность. Эти результаты подтверждаются возрастанием поглощения и токовых значений ВАХ нанолент.

3.3 Влияние размерности системы на магнитные эффекты пленок фталоцианина

Исследование влияния магнитного поля на параметры ВАХ твердых пленок и нанолент фталоцианина проводилось при освещении образцов ксеноновой лампой стандарта АМ1,5. Магнитное поле было направлено по касательной к поверхности пленки. Оценка магнитного эффекта осуществлялась по изменению тока короткого замыкания при разных значениях индукции магнитного поля.

На рисунке 32 приведены зависимости тока короткого замыкания (в %) ячеек от значения индукции внешнего магнитного поля. Из рисунка видно, что эффект влияния магнитного поля при максимальном значении индукции поля на ток короткого замыкания для пленки, полученной методом термического напыления проявляется меньше, чем на пленке, на основе нанолент фталоцианина.

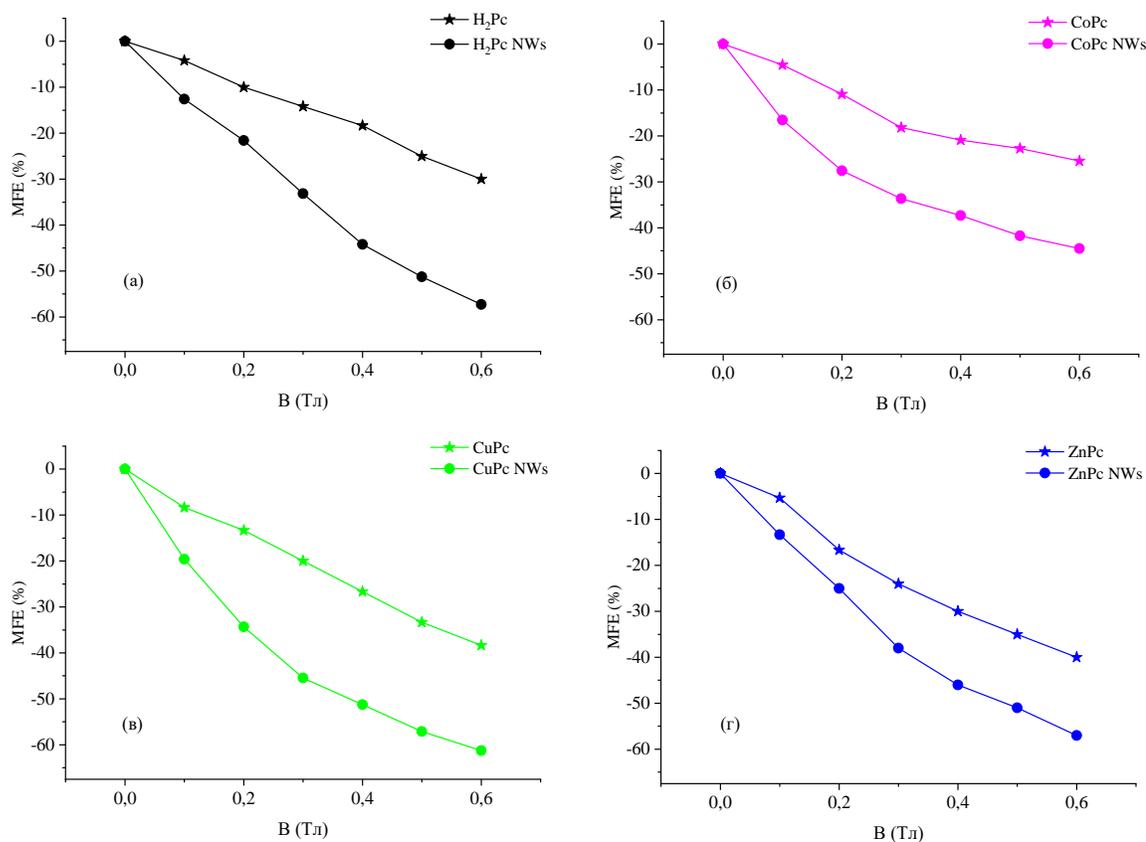


Рисунок 32 – Эффект влияния магнитного поля на образцы твердых пленок и нанолент

Из-за дефектности структуры в пленке образуются локальные электронные состояния – ловушки. Заряд, попавший в такую ловушку, за счет внешней энергии может освободиться и в последующем участвовать в процессе электропроводности [186]. В качестве носителей заряда в металлофталоцианинах выступают

положительно заряженные поляроны [187]. При отсутствии внешнего магнитного поля в ловушке могут находиться два полярона, имеющие разные спиновые компоненты. Таким образом, в ловушке образуется временное промежуточное квазистационарное состояние – биполярон [45]. При распаде биполярона, образовавшийся свободный полярон будет осуществлять прыжок, пока не будет захваченным близлежащей ловушкой. Таким образом, в исследуемой системе возникает процесс переноса заряда.

Так как не все поляроны в ловушках имеют необходимую ориентацию спинов для образования биполярона, то мигрирующему в объеме пленки полярону необходимо посетить несколько таких ловушек пока не отыщется пара с нужной ориентацией спинов (рисунок 33, а). При наложении внешнего магнитного поля, спиновые состояния поляронов будут зависеть от ориентации магнитного поля относительно подложки [188]. Спины двух положительно заряженных поляронов ориентируются в одном направлении, блокируя канал образования биполярона. В результате уменьшается ток короткого замыкания ячейки. Этот механизм в научной литературе носит название «спиновая блокировка» (рисунок 33, б) [189].

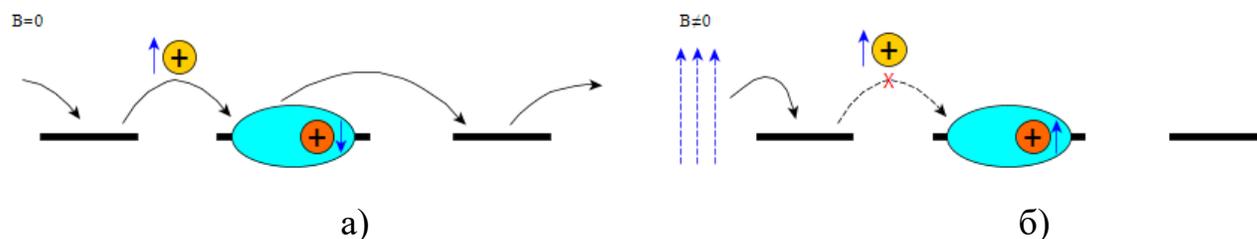


Рисунок 33 – Процесс образования биполярона

Вероятность образования биполяронов зависит от частоты столкновения поляронов. В тоже время, частота столкновения зависит от размерного ограничения системы, в которой находятся частицы. С уменьшением размерности системы, частота столкновений будет увеличиваться, в результате чего увеличится вероятность образования биполяронов. Возрастание эффективной длины свободного пробега носителей заряда в нанолентах фталоцианина и его металлокомплексов способствует увеличению интенсивности миграции поляронов. Данный факт подтверждается результатами проведенных исследований методом импедансной спектроскопии. При воздействии внешнего магнитного поля уменьшается вероятность образования биполяронов. В случае размерного ограничения магнитное поле будет сильнее влиять на ток короткого замыкания. В этом случае, отрицательный магнитный эффект в нанолентах будет проявляться сильнее, чем в вакуумно-осажденной пленке [190–193].

4 ГЕНЕРАЦИЯ И ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Одним из способов увеличения эффективности преобразования солнечной энергии в полимерных фотопреобразователях является установление корреляции между структурными свойствами и фото-электрофизическими характеристиками фотоактивного нанокompозитного слоя. Для создания таких систем можно использовать наноструктуры, введенные путем допирования в фотоактивный полимерный материал. Это позволяет создавать гибридные слои, в которых возрастает проводимость полимерных материалов. В тоже время, влияние структурного фактора на генерацию и транспорт носителей заряда в композитных структурах до сих пор являются предметом дискуссий.

4.1 Структурно-оптические свойства нанокompозитных полимерных солнечных ячеек ITO/Pedot:PSS/P3HT:PCBM:MPc/Al

Тонкопленочные образцы пленок на поверхности стекла с токопроводящим покрытием ITO были получены методом центрифугирования из раствора хлорбензола. АСМ снимки морфологии поверхности пленок полимера P3HT:PCBM и нанокompозитов приведены на рисунке 34 в масштабе 2 мкм на 2 мкм.

Из АСМ снимков фотоактивного слоя видно, что на образцах пленок проявляется наноразмерная зернистая структура с нечеткими границами. Также можно различить небольшие неоднородности поверхности и фибриллярные структуры с поперечным размером 20-25 нанометров. Малый поперечный размер фибрилл сопоставим с длиной пробега экситона в органических полупроводниках, что должно способствовать эффективности преобразования солнечной энергии [194,195].

Оценки среднеквадратичных значений шероховатости поверхности (Root Mean Square, R_q) фотоактивного слоя полученных образцов являются схожими и варьируются в пределах от 1,6 до 2,8 нм. Также на снимках нанокompозита можно различить фибриллярные структуры. Наблюдаемая морфология пленок может быть связана с тем, что наноленты встраиваются в свободные промежутки между цепями молекул P3HT и частицами PCBM.

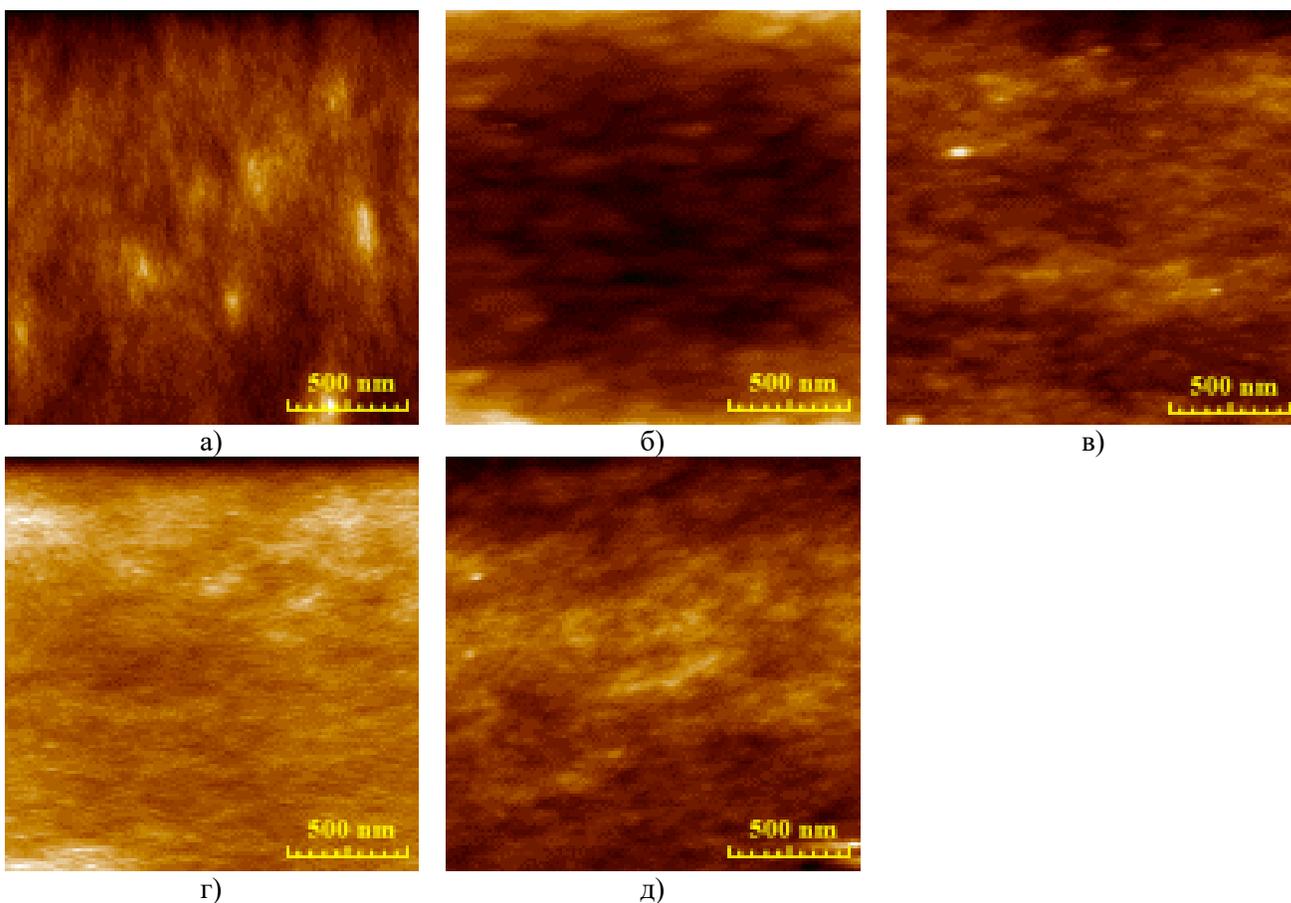


Рисунок 34 – Морфология поверхности чистого полимера P3HT:PCBM (а) и композитных пленок P3HT:PCBM:CoPc (б), P3HT:PCBM:CuPc (в), P3HT:PCBM:H₂Pc (г) и P3HT:PCBM:ZnPc (д)

Спектр поглощения полимера P3HT:PCBM (рисунок 35) имеет максимум на длине волны 511 нм и небольшого плеча в области 600–610 нм, которые обусловлены $\pi - \pi^*$ переходами в цепи сопряжения полимера. Появление длинноволнового плеча авторы работы [115] связывают с наличием кристаллических областей в структуре пленки, которые образовались после термической модификации полимера.

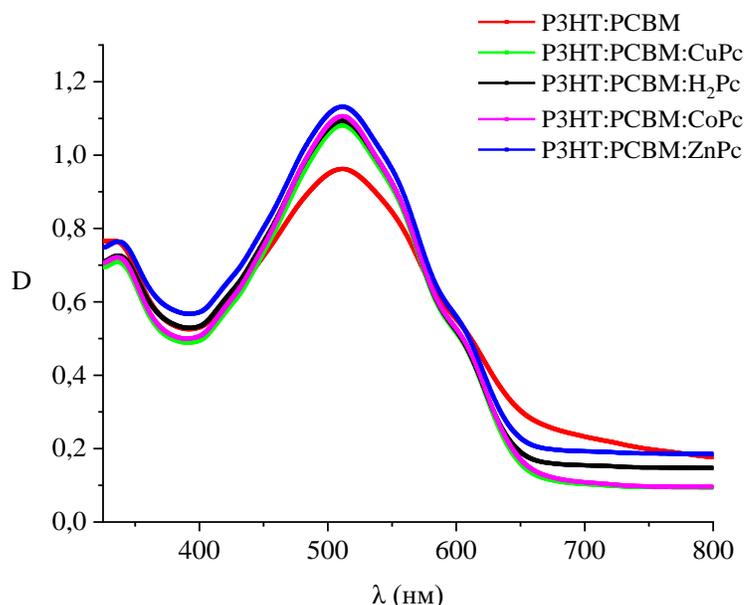


Рисунок 35 – Спектры поглощения полимера P3HT:PCBM и нанокomпозитных пленок P3HT:PCBM, допированных нанолентами металлофталоцианинов

При добавлении нанолент металлофталоцианинов в объемный гетеропереход P3HT:PCBM наблюдается возрастание значения оптической плотности в максимуме спектра (рисунок 35). Оптические характеристики полученных пленок приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Оптические характеристики тонких пленок

Образец	λ_1 , нм	λ_2 , нм	D_1	D_2
P3HT:PCBM	336	511	0,76	0,96
P3HT:PCBM:CuPc	336	511	0,71	1,08
P3HT:PCBM:ZnPc	337	511	0,87	1,13
P3HT:PCBM:H ₂ Pc	336	511	0,73	1,09
P3HT:PCBM:CoPc	336	511	0,72	1,11

На рисунке 36 представлены спектры рентгеновской дифракции нанокomпозитных пленок P3HT:PCBM, допированных нанолентами фталоцианина. Дифрактограмма имеет два дифракционных пика при значении угла 2θ равном $5,2^\circ$ и $10,8^\circ$, которые связаны с π - π ориентацией молекул в полимерной цепи. Интенсивность этих рефлексов зависит от степени кристаллизации фотоактивного слоя [196]. В исследуемых образцах формируются плоскости (100) и (200).

Максимальное значение интенсивности дифракции имеет нанокompозитная пленка P3HT:PCBM:ZnPc, значение интенсивности остальных образцов выше исходной пленки P3HT:PCBM. Результаты измерений спектров рентгеновской дифракции коррелируют с результатами измерений спектров поглощения.

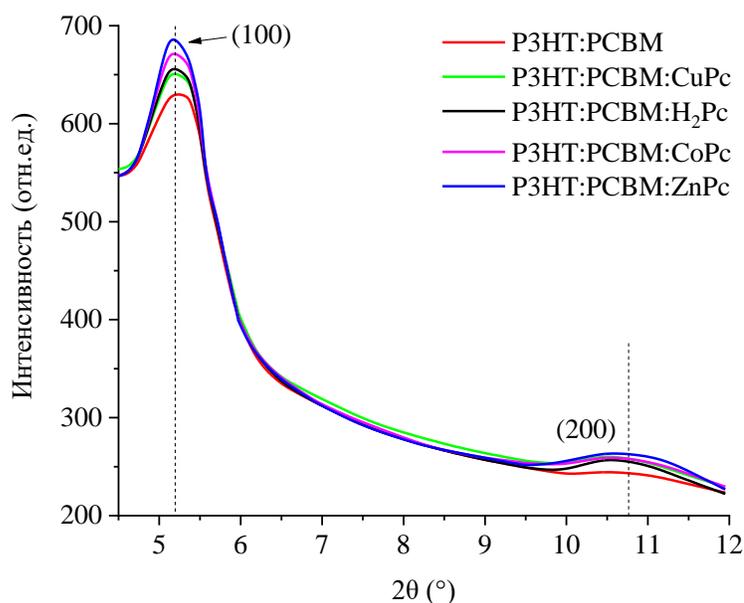


Рисунок 36 – Рентгеновские дифрактограммы нанокompозитных пленок P3HT:PCBM:MPc

Таким образом, проведенные исследования показали, что добавление органических полупроводниковых наноструктур в объемный гетеропереход приводят к увеличению поглощения света активным слоем, а также повышению степени кристаллизации полимера.

4.2 Влияние примесей нанолент MPc на фотоэлектрофизические процессы в нанокompозитных полимерных ячейках ITO/Pedot:PSS/P3HT:PCBM:MPc/Al

Для проведения фотоэлектрических измерений, таких как вольтамперные характеристики и спектры импедансометрии, были подготовлены образцы солнечных ячеек с прямой структурой.

Прямая ячейка состоит из следующих слоев: 1 – стеклянная подложка; 2 – прозрачный проводящий слой поликристаллического ITO (*анод*); 3 – слой полимера с дырочной проводимостью PEDOT:PSS; 4 – объемный гетеропереход смеси полимеров; 5 – алюминиевый электрод (*катод*).

На рисунке 37 приведена диаграмма энергетических уровней исследуемых образцов и расположение функциональных слоев образцов P3HT:PCBM и

нанокompозитных солнечных ячеек с прямой структурой. На рисунке 38 представлены ВАХ полимерных нанокompозитных солнечных ячеек на основе фуллереновых производных. В таблице 6 приведены параметры фотоэлектрических характеристик полученных образцов.

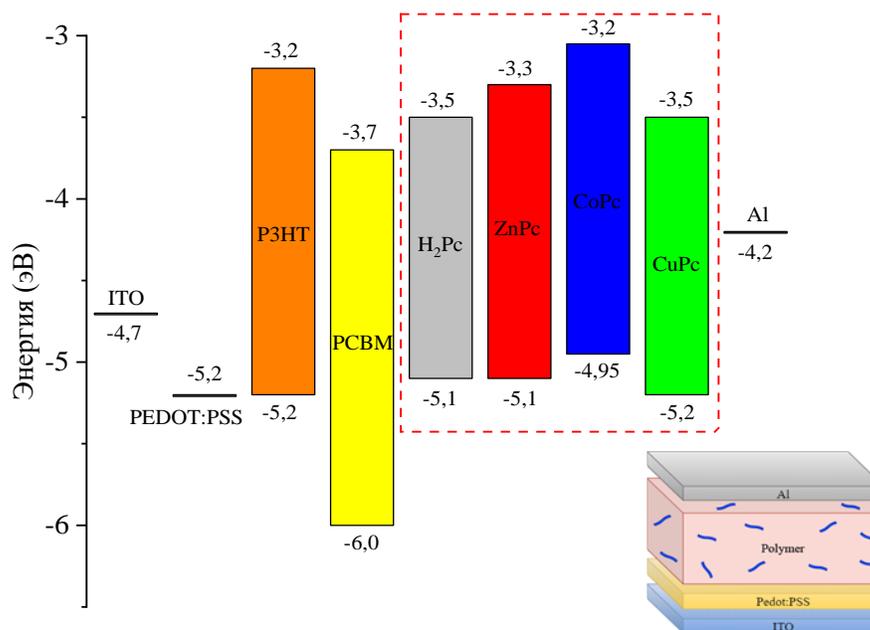


Рисунок 37 – Диаграмма энергетических уровней нанокompозитов P3HT:PCBM:MPc, где MPc – CuPc, CoPc, H₂Pc или ZnPc

Вольтамперные характеристики нанокompозитных ячеек P3HT:PCBM:MPc являются нелинейными. Проведем анализ ВАХ полученных образцов полимерных ячеек (рисунок 38). Ячейка с фотоактивным слоем P3HT:PCBM имеет следующие параметры ВАХ: напряжение холостого хода $U_{oc} = 0,51$ В, плотность тока короткого замыкания $J_{sc} = 6,61$ мА/см², фактор заполнения $FF = 0,43$ и $\eta = 1,35\%$.

При добавлении нанолент фталоцианинов CuPc, H₂Pc, CoPc и ZnPc в объем фотоактивного слоя по сравнению с исходной ячейкой наблюдается возрастание параметров ВАХ [197–200]. Наибольший прирост фототока наблюдается при добавлении нанолент CoPc. Ток короткого замыкания (J_{sc}) увеличился на 62%.

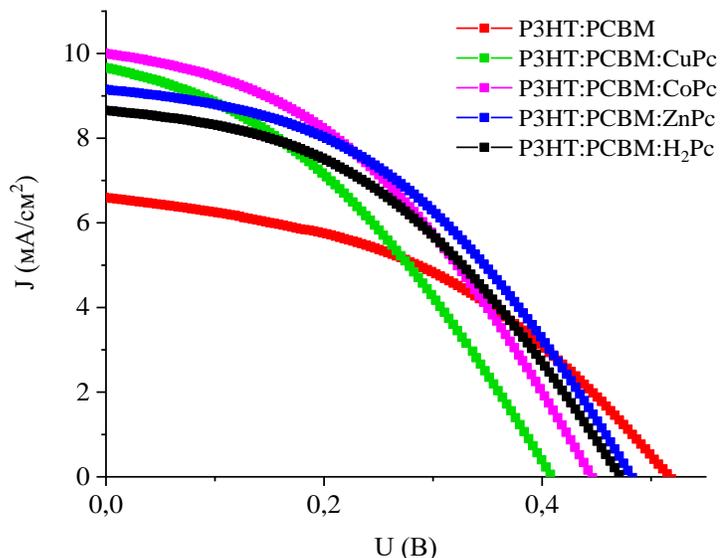


Рисунок 38 – Вольтамперные характеристики нанокomпозитных солнечных ячеек на основе P3HT:PCBM:MPc

Меньшее значения прироста J_{sc} зарегистрировано при допировании ячейки нанолентами H_2Pc (J_{sc} увеличился на 41%). КПД ячейки P3HT:PCBM:ZnPc возросло до 2% по сравнению с другими нанокomпозитными ячейками. У нанокomпозитных ячеек наблюдается небольшое снижение напряжения холостого хода.

Таблица 6 – Фотовольтаические характеристики органических солнечных ячеек с прямой структурой на основе P3HT:PCBM

Образец	J_{sc} , (mA/cm^2)	J_{max} , (mA/cm^2)	U_{oc} , (В)	U_{max} , (В)	FF	КПД, %
P3HT:PCBM	6,61	4,34	0,51	0,31	0,43	1,36
P3HT:PCBM:CuPc	9,62	6,53	0,41	0,23	0,38	1,53
P3HT:PCBM:H ₂ Pc	8,68	6,52	0,46	0,27	0,44	1,81
P3HT:PCBM:CoPc	10,01	7,18	0,44	0,26	0,42	1,88
P3HT:PCBM:ZnPc	9,17	6,89	0,47	0,29	0,45	2,00

Исследования механизмов транспорта и рекомбинации носителей заряда в тонких пленках смеси полимеров P3HT:PCBM проводились методом импедансной спектроскопии. Импеданс спектры в координатах Найквиста на основе тонких пленок представлены на рисунке 39. В таблице 7 представлены основные электротранспортные свойства.

Длина диффузии и значение подвижности носителей заряда в пленках фотоактивного слоя, допированных наноструктурами фталоцианинов, возросли более чем в 2 раза. Эффективное время жизни носителей заряда как минимум на порядок выше по сравнению с опорным образцом.

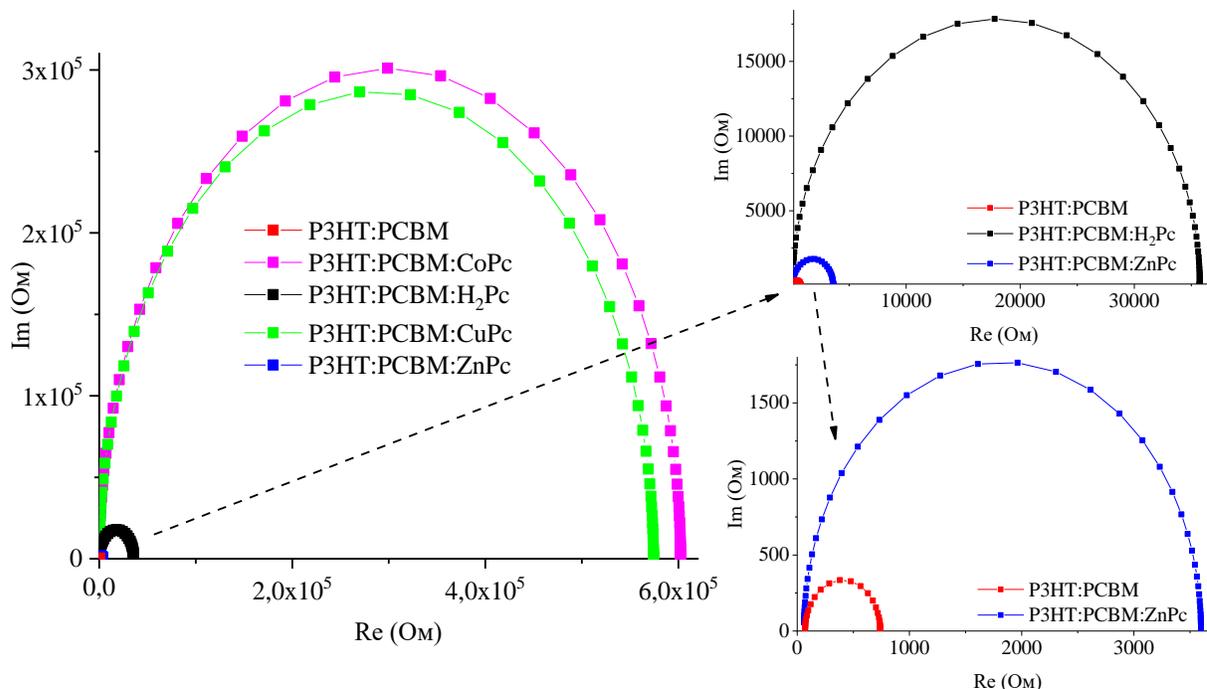


Рисунок 39 – Годограф импеданса СЯ прямой структуры на основе фотоактивного слоя P3HT:PCBM и нанокompозитов, допированных нанолентами

В фотоактивном слое P3HT:PCBM:CoPc наблюдается возрастание значения D_{eff} и τ_{eff} на 3 порядка. А в фотоактивном слое P3HT:PCBM:H₂Pc длина диффузии увеличилась в 2 раза и время жизни носителей заряда увеличилось на 2 порядка по сравнению с P3HT:PCBM. В нанокompозитных слоях P3HT:PCBM:ZnPc и P3HT:PCBM:CuPc значение D_{eff} возросло в 2,5 и 3 раза. Кроме того, во всех нанокompозитных пленках наблюдается повышение проводимости фотоактивного слоя. Наблюдаемое возрастание D_{eff} , τ_{eff} и снижение сопротивлений R_{rec} и R_w обусловлено возрастанием степени кристаллизации фотоактивного слоя P3HT:PCBM при допировании нанолентами фталоцианинов. Результаты электротранспортных характеристик пленок подтверждаются результатами рентгенофазового анализа и измерениями вольтамперных характеристик.

Таблица 7 – Электротранспортные свойства полученных образцов нанокompозитных СЭ

Образец	$D_{\text{eff}},$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{c}^{-1}$)	$k_{\text{eff}},$ (c^{-1})	$\tau_{\text{eff}},$ (мс)	$R_{\text{rec}},$ (Ом)	$R_w,$ (Ом)	$\mu,$ (cm^2/Vs)
РЗНТ:PCBM	$1,64 \cdot 10^{-5}$	21295	0,046	670,4	70,4	$2,56 \cdot 10^{-4}$
РЗНТ:PCBM:CoPc	$3,00 \cdot 10^{-5}$	43,65	23,08	$6,0 \cdot 10^5$	73,6	$4,81 \cdot 10^{-4}$
РЗНТ:PCBM:CuPc	$4,51 \cdot 10^{-5}$	52,4	19,05	$5,7 \cdot 10^5$	59,6	$6,94 \cdot 10^{-4}$
РЗНТ:PCBM:H ₂ Pc	$3,95 \cdot 10^{-5}$	831,7	1,2	35690	63,7	$6,40 \cdot 10^{-4}$
РЗНТ:PCBM:ZnPc	$3,81 \cdot 10^{-5}$	7585,7	0,13	3538,8	56,6	$6,59 \cdot 10^{-4}$

На рисунке 40 представлены результаты исследования внешней квантовой эффективности (EQE) для образцов солнечных ячеек РЗНТ:PCBM, допированных нанолентами фталоцианинов. График квантовой эффективности имеет два ярко выраженных максимума, находящихся на длинных волн 356 нм и 492 нм.

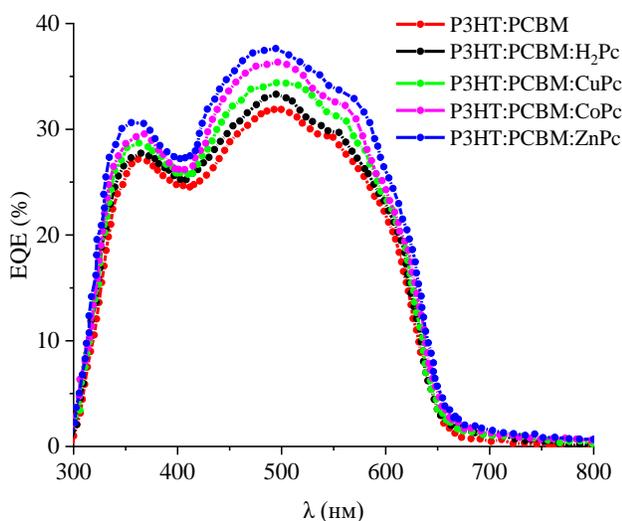


Рисунок 40 – Квантовая эффективность ячеек на основе РЗНТ:PCBM

Длинноволновый максимум представляет собой бесструктурную широкую полосу. Допирование фотоактивного слоя нанолентами позволило повысить значение квантовой эффективности РЗНТ:PCBM на ~ 6%. Увеличение значения квантовой эффективности коррелирует с результатами импедансометрии.

4.3 Исследование влияния нанолент фталоцианинов на морфологию поверхности и спектры поглощения полимерных солнечных элементов на основе бесфуллеренового акцептора

В настоящем параграфе приведены работы по повышению эффективности преобразования солнечной энергии в бесфуллереновых нанокompозитных солнечных ячейках. Низкие потери напряжения и генерация большого тока указывает на то, что системы с бесфуллереновым акцептором являются перспективными материалами для применения в фотовольтаике.

Снимки морфологии поверхности пленок чистого полимера РТВ7-Th:ITIC, а также снимки фотоактивного слоя РТВ7-Th:ITIC, допированного нанолентами приведены на рисунке 41.

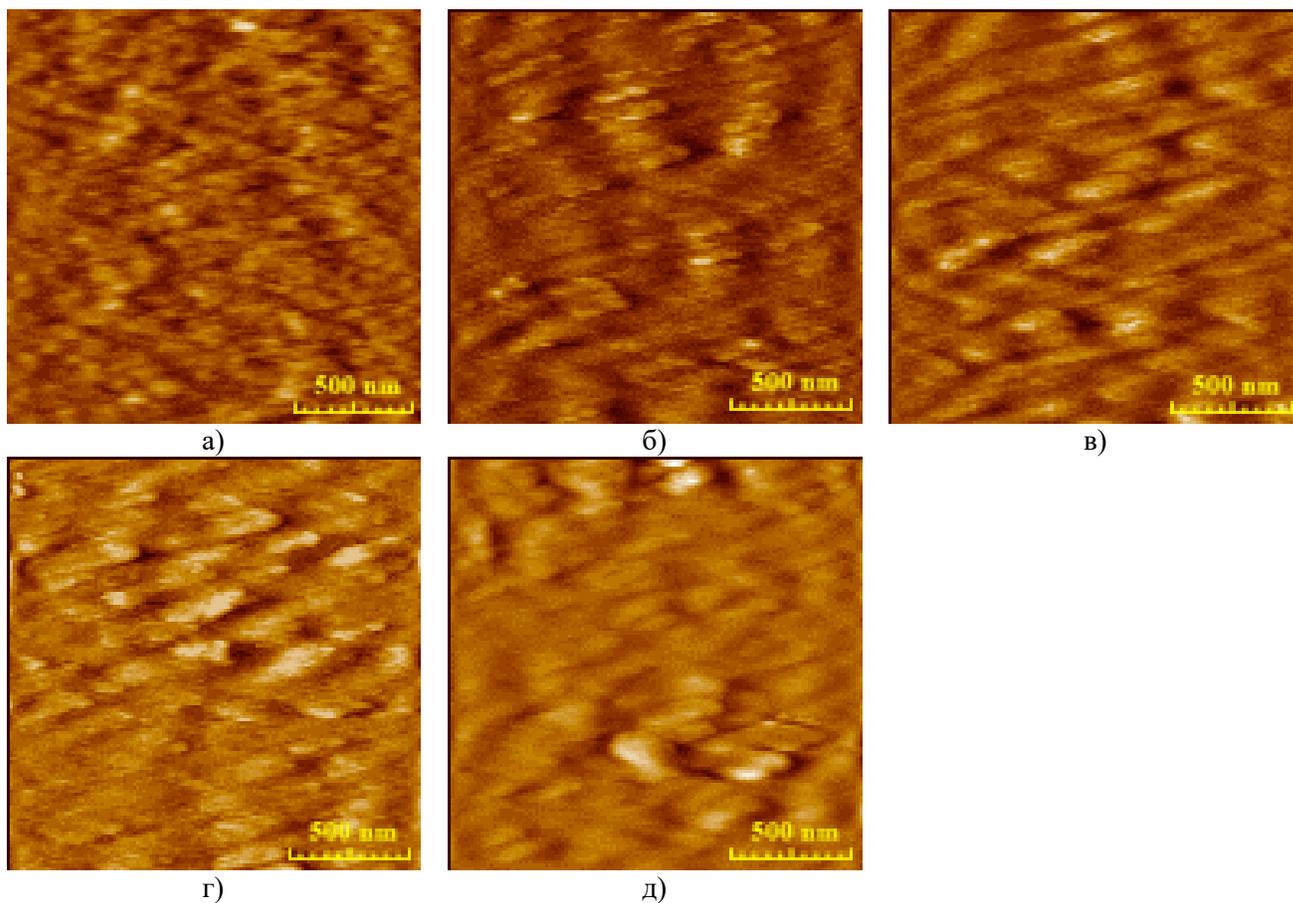


Рисунок 41 – АСМ изображения поверхностей пленок РТВ7-Th:ITIC (а), РТВ7-Th:ITIC:CoPc (б), РТВ7-Th:ITIC:CuPc (в), РТВ7-Th:ITIC:H₂Pc (г) и РТВ7-Th:ITIC:ZnPc (д)

Шероховатость поверхности пленки РТВ7-Th:ITIC, рассчитанная в программном пакете Win SPMII Data-Processing Software по АСМ изображению, составляет 0,57 нм. При допировании пленки РТВ7-Th:ITIC нанолентами фталоцианинов шероховатость пленки уменьшается до 0,29-0,32 нм.

На рисунке 42 представлены спектры поглощения композитных пленок РТВ7-Th:ITIC, допированных нанолентами фталоцианина и его металлокомплексами. Спектры поглощения полимера РТВ7-Th:ITIC были изучены в работе [201]. Из рисунка видно, что спектр поглощения пленки РТВ7-Th:ITIC расположен в диапазоне 450–780 нм с максимумами на 642 нм и 694 нм и полушириной 160 нм. Допирование фотоактивного слоя РТВ7-Th:ITIC нанолентами фталоцианинов приводит к увеличению оптической плотности спектра поглощения.

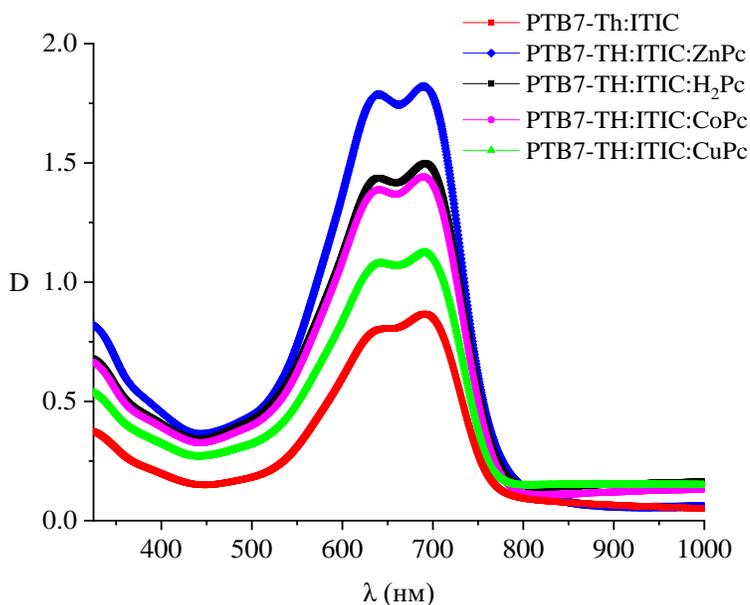


Рисунок 42 – Спектр поглощения чистого полимера РТВ7-Th:ITIC и спектры поглощения нанокompозитов РТВ7-Th:ITIC, допированных нанолентами фталоцианинов

Так при допировании объемного гетероперехода нанолентами ZnPc наблюдается максимальное возрастание значения оптической плотности в спектре поглощения (в 2,5 раза). Полуширина спектра поглощения возросла незначительно. При допировании нанолентами CuPc оптическая плотность возросла на меньшую величину (в 1,3 раза). При допировании нанолентами H₂Pc и CoPc также наблюдается возрастания значения оптической плотности. В таблице 8 представлены основные оптические характеристики полученных образцов.

Таблица 8 – Оптические характеристики тонких пленок РТВ7-Th:ITIC

Образец	Максимум поглощения		D ₁	D ₂	Полуширина, нм
	λ ₁ , нм	λ ₂ , нм			
РТВ7-Th:ITIC	642	694	0,81	0,88	160
РТВ7-Th:ITIC:CuPc	639	693	1,08	1,13	164
РТВ7-Th:ITIC:ZnPc	640	694	1,81	1,87	170
РТВ7-Th:ITIC:H ₂ Pc	640	693	1,44	1,51	171
РТВ7-Th:ITIC:CoPc	641	694	1,39	1,45	172

Таким образом внедрение нанолент способствует увеличению поглощения фотоактивного слоя полимерного солнечного элемента.

Для определения влияния нанолент фталоцианинов на структуру фотоактивного слоя РТВ7-Th:ITIC были проведены измерения спектров рентгеновской дифракции. Спектры рентгенодифрактограмм пленок РТВ7-Th:ITIC:MPc показаны на рисунке 43. Измерения проводились в диапазоне от 10 до 30 градусов с шагом 0,02°. Рефлекс имеет максимум при значении угла 2θ равном 24,5°, который указывает на формирование плоскости (010), относящейся π-π ориентацией молекул в полимерной цепи. Известно, что интенсивность данного рефлекса указывает на степень кристаллизации полимера РТВ7-Th:ITIC [202,203].

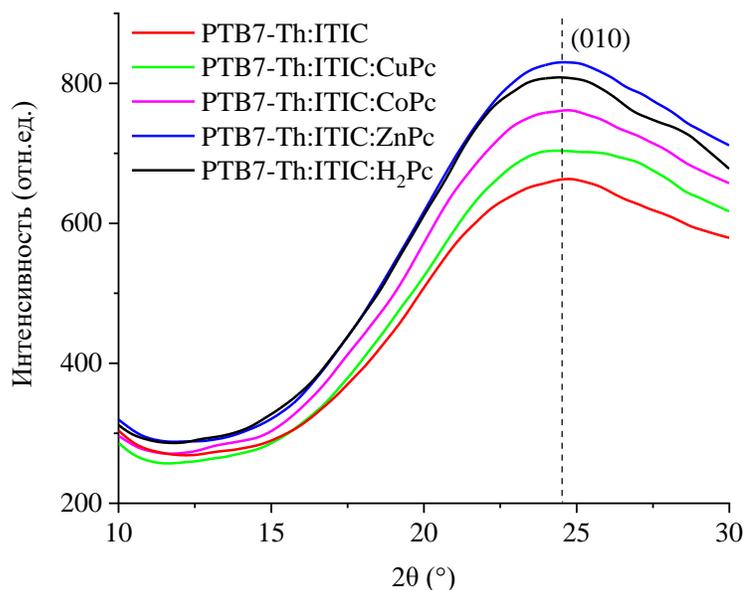


Рисунок 43 – Рентгеновские дифрактограммы нанокomпозитных пленок РТВ7-Th:ITIC:MPc

Анализ рентгенодифрактограмм пленок РТВ7-Th:ITIC:MPc показывает, что интенсивность максимума рентгеновской дифракции зависит от допирования нанолентами MPc. Максимальное значение интенсивности рентгеновской дифракции пленок наблюдается при допировании нанолентами ZnPc. Аналогичное возрастание интенсивности рентгеновского спектра зарегистрировано при допировании фотоактивного слоя нанолентами H₂Pc, CoPc и CuPc. Наблюдаемое изменение интенсивности максимума рефлекса пленок РТВ7-Th:ITIC при допировании нанолентами MPc связано с возрастанием степени кристаллизации фотоактивного слоя.

4.4 Фото и электрофизические свойства фотоактивного слоя РТВ7-Th:ITIC с добавками нанолент MPc

Для определения влияния нанолент фталоцианинов на фото- и электрофизические процессы в фотоактивном слое были проведены измерения вольтамперных характеристик и спектров импеданса. Для этого были подготовлены образцы солнечных ячеек РТВ7-Th:ITIC. На рисунке 44 приведена диаграмма энергетических уровней исследуемых образцов солнечных ячеек. Численные значения уровней энергии ВЗМО и НСМО были взяты из работы [204]. Уровни энергии ITIC обеспечивают хорошее согласование с полимерами с малой шириной запрещенной зоны, что приводит к повышению эффективности разделения заряда и снижению потерь энергии.

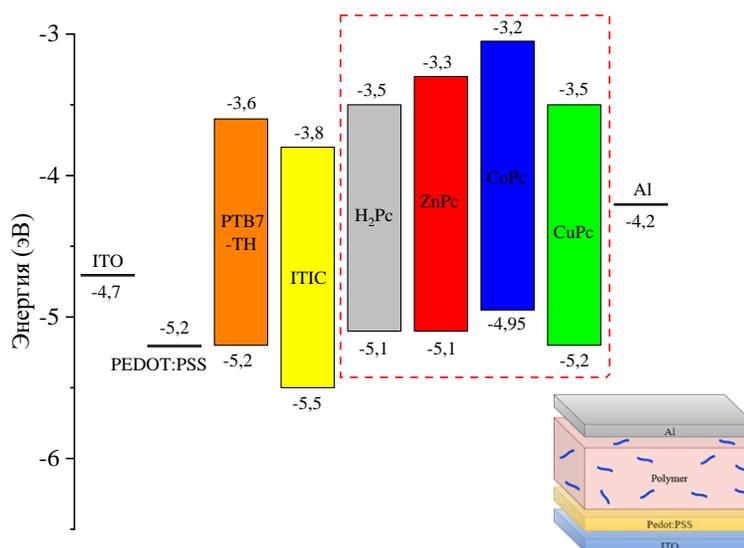


Рисунок 44 – Диаграмма энергетических уровней бесфуллереновых нанокompозитных солнечных ячеек, где MPc – CuPc, CoPc, H₂Pc или ZnPc

На рисунке 45 приведены вольтамперные характеристики композитных органических солнечных ячеек. ВАХ полимерной ячейки PTB7-Th:ITIC были исследованы в работах [201].

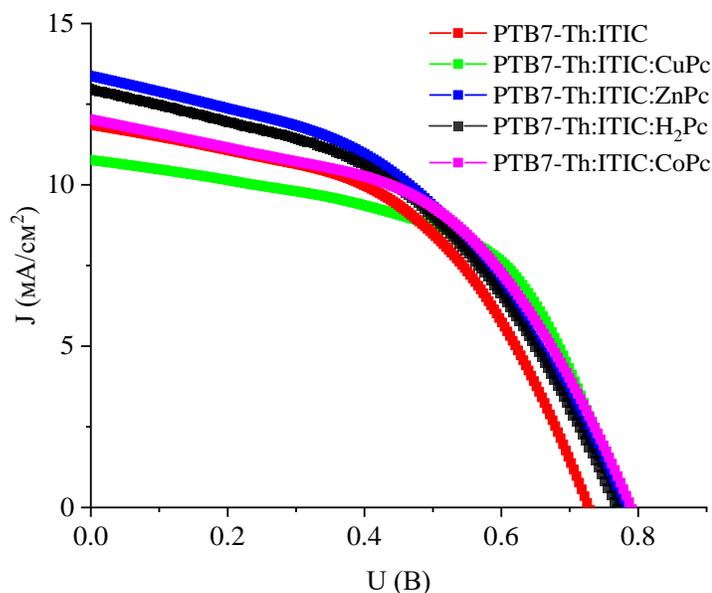


Рисунок 45 – Вольтамперные характеристики нанокompозитных СЯ на основе PTB7-Th:ITIC

Из рисунка 45 видно, что допирование фотоактивного слоя PTB7-Th:ITIC нанолентами фталоцианинов влияет на параметры ВАХ ячеек. Так, например, фактор заполнения композитной ячейки PTB7-Th:ITIC:CuPc составил $FF = 0,53$, а значение плотности тока короткого замыкания равно $J_{sc} = 10,75$ мА/см². Такие же изменения наблюдаются для композитных ячеек, допированных нанолентами H₂Pc и CoPc. Максимальное значение возрастания параметров ВАХ наблюдается для композитной ячейки PTB7-Th:ITIC:ZnPc, так плотность тока короткого замыкания увеличилась на 12%, значение КПД составило 4,82%. Параметры ВАХ ячеек приведены в таблице 9. Очевидно, что с уменьшением значения шероховатости поверхности фотоактивного слоя возрастает значение фактора заполнения ВАХ. То есть в пленке уменьшается количество пустот, которые способствуют снижению сопротивления рекомбинации носителей заряда на границе раздела с токоъемным электродом.

Из таблицы 9 видно, что в нанокompозитных ячейках наблюдается незначительное изменение значений напряжения холостого хода. Как известно, фотонапряжение в солнечных ячейках на основе донорно-акцепторной смеси обусловлено разделением уровня ферми электронов в акцепторе и уровня ферми дырок в доноре при освещении [101,205].

Таблица 9 – Фотовольтаические характеристики органических солнечных ячеек с прямой структурой.

Образец	J_{sc} , (mA/cm^2)	J_{max} , (mA/cm^2)	U_{oc} , (В)	U_{max} , (В)	FF	КПД, %
РТВ7-ТН:ITIC	11,93	8,32	0,73	0,51	0,46	4,24
РТВ7-ТН:ITIC:ZnPc	13,43	9,09	0,77	0,53	0,47	4,82
РТВ7-ТН:ITIC:CoPc	11,94	8,39	0,79	0,55	0,49	4,61
РТВ7-ТН:ITIC:CuPc	10,75	7,87	0,78	0,57	0,53	4,48
РТВ7-ТН:ITIC:H ₂ Pc	12,80	8,64	0,76	0,51	0,48	4,40

Используя метод импедансной спектроскопии был проведен анализ электротранспортных характеристик солнечных ячеек на основе бесфуллереновых пленок РТВ7-Th:ITIC. Анализ годографов (рисунок 46) нанокompозитных пленок показал, что допирование фотоактивного слоя нанолентами фталоцианинов приводит к увеличению длины диффузии (D_{eff}) и росту значения подвижности носителей заряда (μ) (таблица 10) [206].

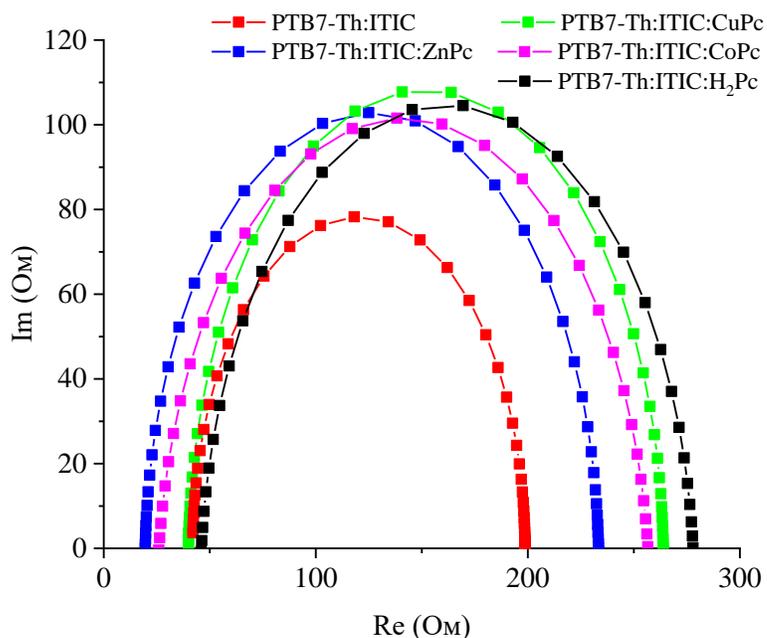


Рисунок 46 – Годографы импеданса СЯ прямой структуры на основе фотоактивного слоя РТВ7-ТН:ITIC и нанокompозитов, допированных нанолентами

Следует отметить, что допирование нанолентами H₂Pc приводит к увеличению эффективной длины свободного пробега носителей заряда в 1,5 раза и

увеличению значения k_{eff} до значения 46297c^{-1} . Полученные данные согласуются с параметрами вольтамперных характеристик. Допирование фотоактивного слоя РТВ7-Th:ITIC нанолентами ZnPc приводит к максимальному в 3 раза возрастанию значения D_{eff} и снижению значения R_w в 2 раза.

Таблица 10 – Электротранспортные свойства полученных образцов нанокompозитных СЭ с различной структурой

Образец	$D_{eff},$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{c}^{-1}$)	$k_{eff},$ (c^{-1})	$\tau_{eff},$ (mc)	$R_{rec},$ (Om)	$R_w,$ (Om)	$\mu,$ (cm^2/Vs)
РТВ7-ТН:ITIC	$1,72 \cdot 10^{-5}$	45977	0,021	158,1	42,3	$2,90 \cdot 10^{-4}$
РТВ7-ТН:ITIC:CuPc	$2,98 \cdot 10^{-5}$	52250	0,020	222,8	39,1	$3,21 \cdot 10^{-4}$
РТВ7-ТН:ITIC:H ₂ Pc	$2,34 \cdot 10^{-5}$	46297	0,021	232,2	46,0	$2,97 \cdot 10^{-4}$
РТВ7-ТН:ITIC:ZnPc	$5,66 \cdot 10^{-5}$	54189	0,018	209,8	20,1	$4,16 \cdot 10^{-4}$
РТВ7-ТН:ITIC:CoPc	$4,37 \cdot 10^{-5}$	49710	0,020	231,0	26,3	$3,57 \cdot 10^{-4}$

Для определения оптимальной концентрации нанолент в фотоактивном слое были проведены эксперименты по изучению зависимости тока короткого замыкания ВАХ ячейки от концентрации нанолент ZnPc в объемном гетеропереходе. На рисунке 47 проведены графики зависимости тока короткого замыкания фотоактивных слоев P3HT:PCBM и РТВ7-Th:ITIC от концентрации нанолент ZnPc. Из рисунка видно, что эти зависимости имеют максимумы при определенной концентрации нанолент.

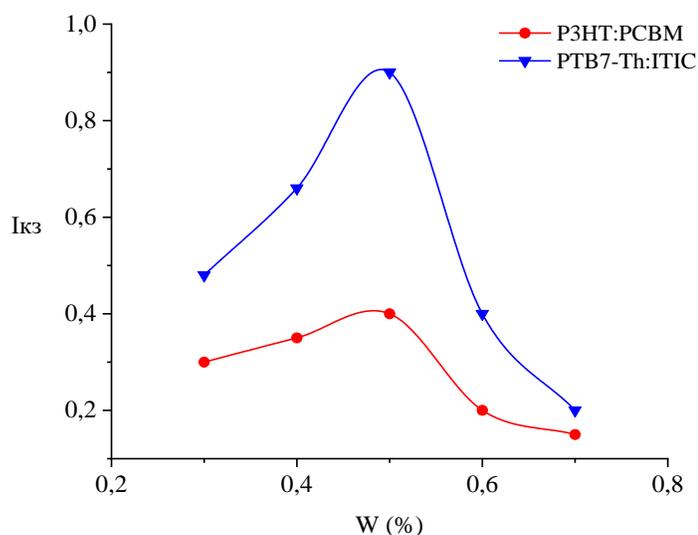


Рисунок 47 – Зависимость тока короткого замыкания от концентрации нанолент в объеме гетероперехода

Возрастание объемной концентрации нанолент ZnPc до 0,5% от массы полимера приводит к возрастанию тока короткого замыкания в 1,8 раз для PTV7-Th:ITIC и в 2 раза для PЗНТ:PCBM. Увеличение концентрации нанолент более чем 0,5% от массы полимера приводит к резкому снижению тока короткого замыкания. Таким образом, определено оптимальное массовое соотношение нанолент ZnPc в фотоактивном слое, которое составило 0,5% по отношению к массе полимера для PЗНТ:PCBM и PTV7-Th:ITIC.

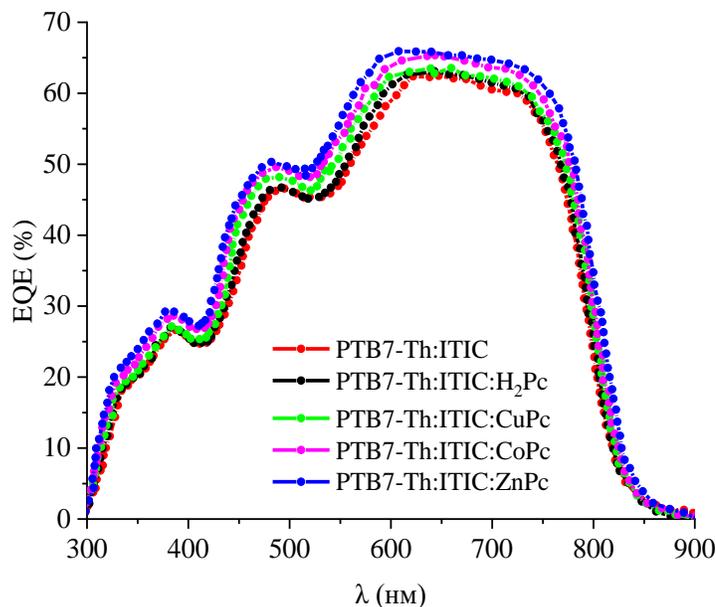


Рисунок 48 – Квантовая эффективность ячеек на основе PTV7-Th:ITIC

На рисунке 48 представлена внешняя квантовая эффективность (EQE) наноквантовых солнечных ячеек PTV7-Th:ITIC:MPc. Форма кривой спектральной чувствительности соответствует ячейке PTV7-Th:ITIC [207]. Допирование фотоактивного слоя нанолентами фталоцианинов приводит к повышению квантовой эффективности на 4%. Наноленты фталоцианинов не влияют на форму кривой графика квантовой эффективности фотоактивного слоя. Усиление поглощения фотоактивного слоя связано со вкладом в общий спектр поглощения нанолент фталоцианинов, спектр которых перекрывается со спектром поглощения PTV7-Th:ITIC.

4.5 Роль нанолент фталоцианинов в генерации и транспорте носителей заряда в полимерных солнечных элементах с инвертированной структурой

По сравнению с ячейкой прямого типа инвертированная структура СЯ является относительно новой технологией. Ее преимуществом является то, что данная структура имеет более долгий срок службы и относительно недорогая технология изготовления.

Для исследования фотоэлектрических измерений были подготовлены инвертированные солнечные ячейки на основе фотоактивного слоя РЗНТ:РСВМ и РТВ7-Th:ITIC (рисунок 49). Инвертированная ячейка содержит следующие слои: 1 – стеклянная подложка; 2 – прозрачный проводящий слой поликристаллического ITO (*катод*); 3 – слой оксида цинка (ZnO), являющийся материалом с электронной проводимостью; 4 – объемный гетеропереход смеси полимеров; 5 – слой оксида молибдена (MoO₃), являющийся материалом с дырочной проводимостью; 6 – серебряный электрод (*анод*).

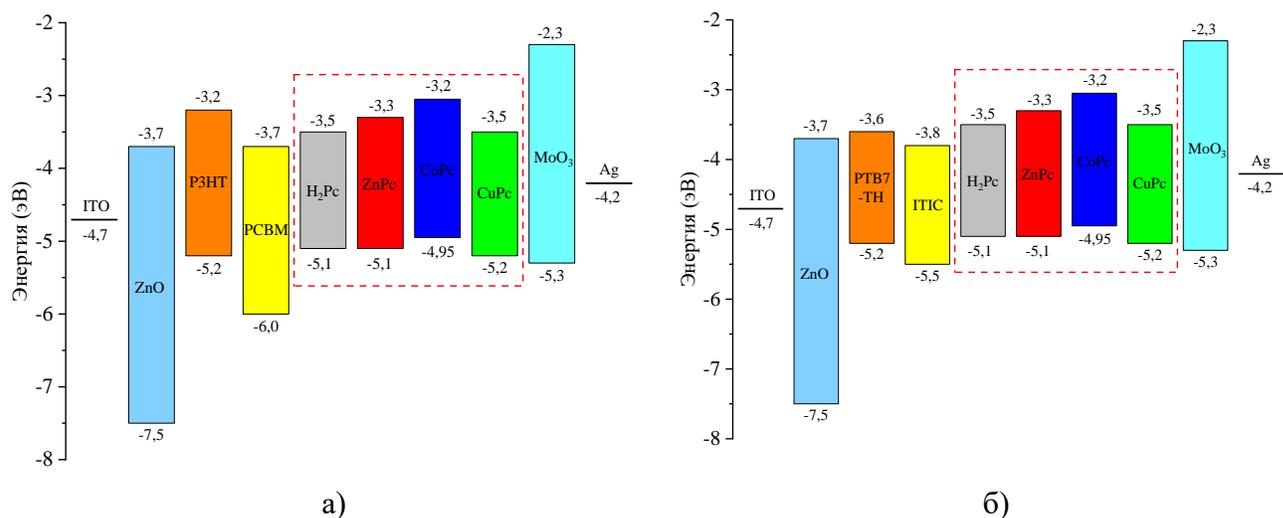


Рисунок 49 – Диаграмма энергетических уровней смеси нанокompозитов инвертированной структуры, где MPc – CuPc, CoPc, H₂Pc или ZnPc

На графиках ниже (рисунок 50) представлены ВАХ полимерных нанокompозитных инвертированных солнечных ячеек на основе фуллереновых и бесфуллереновых производных. В таблице 11 приведены параметры фотоэлектрических характеристик полученных образцов.

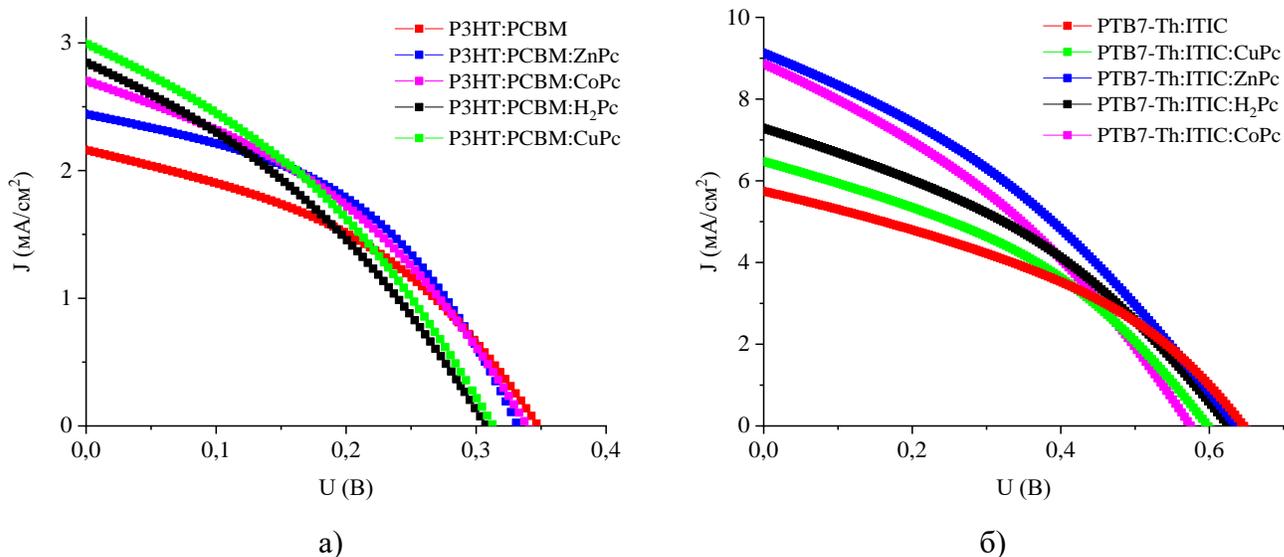


Рисунок 50 – Вольтамперные характеристики органических солнечных ячеек с прямой (а) и инвертированной (б) структурами

Из рисунка видно, что при допировании нанолентами фталоцианина фотоактивного слоя инвертированной ячейки приводит к изменению параметров ВАХ. Наиболее сильные изменения претерпевая плотность тока короткого замыкания и значение КПД.

Рассмотрим изменение параметров ВАХ солнечных ячеек с инвертированной структурой ИТО/ZnPc/P3HT:PCBM:MPc/MoO₃/Ag (рисунок 50, а). Плотность тока короткого замыкания (J_{sc}) возрастает на максимальное значение 2,98 mA/cm^2 при допировании фотоактивного слоя нанолентами CuPc. В тоже время, наблюдается уменьшение фактора заполнения до 0,34. Допирование нанолентами H₂Pc приводит к минимальному приросту значение тока короткого замыкания ($J_{sc} = 2,87 \text{ mA}/\text{cm}^2$) и КПД, а также к снижению напряжения холостого хода ($U_{oc} = 0,31 \text{ V}$). Возрастание значения тока короткого замыкания связано с увеличением поглощения и понижением степени шероховатости поверхности фотоактивного слоя. Понижение значения напряжения холостого хода связано с возрастанием энергии потерь. Допирование фотоактивного слоя нанолентами ZnPc приводит к повышению максимального напряжения (U_{max}) до 0,22 В. В следствие этого снижаются потери энергии. Кроме этого, наблюдается повышение значение фактора заполнения (FF) и КПД. Значение плотности тока короткого замыкания P3HT:PCBM:ZnPc составляет 2,45 mA/cm^2 при КПД равном 0,35%.

Таблица 11 – Фотовольтаические характеристики органических солнечных ячеек с инвертированной структурой на основе РЗНТ:РСВМ и РТВ7-Th:ITIC

Образец	J_{sc} , (мА/см ²)	J_{max} , (мА/см ²)	U_{oc} , (В)	U_{max} , (В)	FF	КПД, %
РЗНТ:РСВМ	2,15	1,38	0,34	0,22	0,41	0,30
РЗНТ:РСВМ:CuPc	2,98	1,76	0,32	0,18	0,34	0,32
РЗНТ:РСВМ:H ₂ Pc	2,87	1,66	0,31	0,19	0,35	0,31
РЗНТ:РСВМ:CoPc	2,70	1,69	0,33	0,20	0,38	0,34
РЗНТ:РСВМ:ZnPc	2,45	1,61	0,33	0,22	0,44	0,35
РТВ7-ТН:ITIC	5,76	3,57	0,64	0,39	0,37	1,39
РТВ7-ТН:ITIC:ZnPc	9,13	5,31	0,63	0,37	0,34	1,96
РТВ7-ТН:ITIC:CoPc	8,85	5,17	0,56	0,33	0,34	1,70
РТВ7-ТН:ITIC:CuPc	7,30	4,37	0,62	0,38	0,36	1,66
РТВ7-ТН:ITIC:H ₂ Pc	6,49	3,97	0,59	0,36	0,37	1,42

ВАХ солнечных ячеек с инвертированной структурой пленок РТВ7-Th:ITIC представлен на рисунке 50 (б). Аналогично, как и в случае фотоактивного слоя РЗНТ:РСВМ допирование нанолентами H₂Pc фотоактивного слоя РТВ7-Th:ITIC наблюдается наименьший прирост параметров ВАХ. Значения плотности тока (J_{sc}) и КПД составили 6,49 мА/см² и 1,42%. Незначительно изменение параметров ВАХ наблюдается при допировании фотоактивного слоя нанолентами CuPc и CoPc. Допирование нанолентами ZnPc пленки РТВ7-Th:ITIC приводит к возрастанию плотности тока короткого замыкания (J_{sc}) на 47% и значения КПД до 1,96% по сравнению и исходным образцом.

Таким образом, допирование фотоактивных слоев РЗНТ:РСВМ и РТВ7-Th:ITIC нанолентами фталоцианинов приводит к возрастанию параметров ВАХ солнечных ячеек. Вне зависимости от структуры солнечной ячейки (прямой или инвертированной) за счет дополнительного поглощения нанолентами и возрастание степени кристаллизации пленки наблюдается возрастание значения тока короткого замыкания и КПД.

Используя метод импедансной спектроскопии был, проведен анализ электротранспортных характеристик солнечных ячеек на основе пленок РЗНТ:РСВМ и РТВ7-Th:ITIC (рисунок 51).

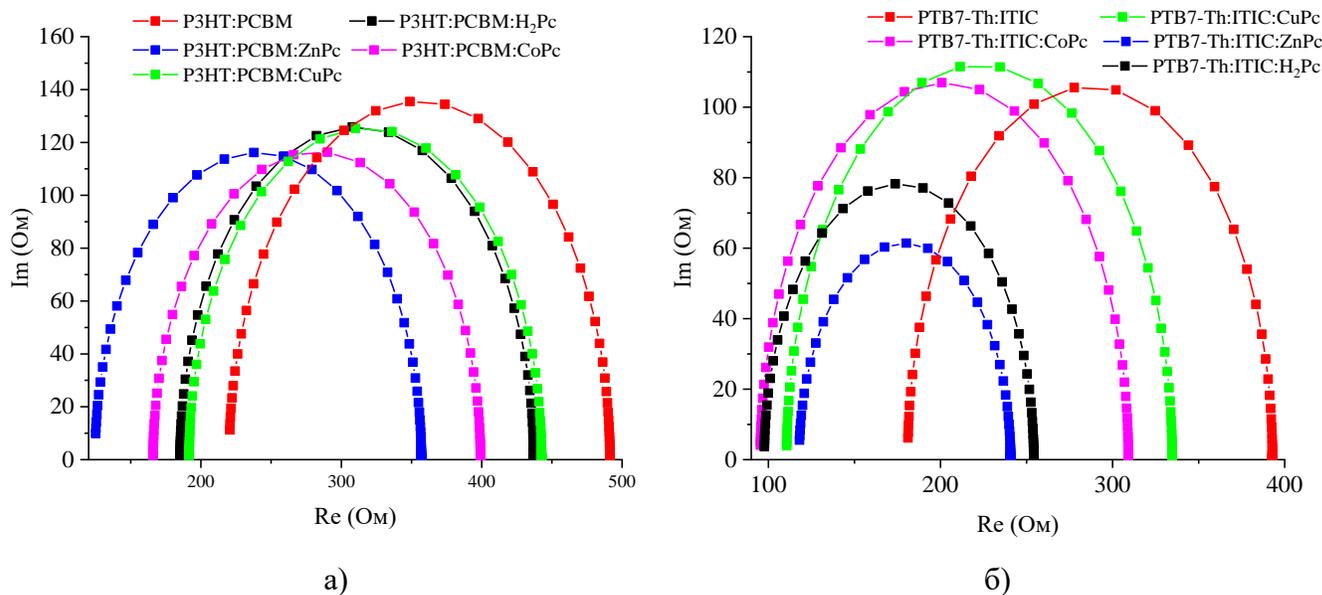


Рисунок 51 – Годографы импеданса инвертированных нанокompозитных СЯ на основе фотоактивного слоя P3HT:PCBM (а) и PTB7-TH:ITIC (б)

Как видно из таблицы 12, в образцах пленок P3HT:PCBM:MPc наблюдается возрастание значений подвижности носителей заряда и длины диффузии. Помимо этого, в образцах нанокompозитов значение R_w уменьшается, что характеризует более высокую проводимость пленки, обусловленную повышением кристаллизации. Увеличение значения D_{eff} наблюдается при допировании фотоактивного слоя нанолентами фталоцианина CoPc и ZnPc в 1,8 раза, а для нанолент H₂Pc и CuPc эффективная длина свободного пробега практически не меняется. Рекомбинационное сопротивление меняется незначительно.

Анализ результатов, полученных на основании фитинга спектров импеданса указывает на то, что в образцах на основе смесей PTB7-Th:ITIC:ZnPc наблюдается возрастание значения D_{eff} в 1,2 раза, а значение R_w и эффективное время жизни уменьшились в 1,5 раза. Это связано с тем, что наноленты фталоцианина цинка блокируют дополнительные каналы рекомбинации в объемном гетеропереходе донорно-акцепторной смеси. При допировании фотоактивного слоя PTB7-Th:ITIC нанолентами H₂Pc, CoPc и CuPc электротранспортные характеристики меняются незначительно.

Таблица 12 – Электротранспортные свойства полученных образцов опорных и нанокompозитных СЯ

Образец	$D_{eff},$ ($cm^2 \cdot c^{-1}$)	$k_{eff},$ (c^{-1})	$\tau_{eff},$ (мс)	$R_{rec},$ (Ом)	$R_w,$ (Ом)	$\mu,$ (cm^2/Vc)
РЗНТ:PCBM	$4,09 \cdot 10^{-7}$	3715	0,27	271,2	220,1	$1,00 \cdot 10^{-5}$
РЗНТ:PCBM:H ₂ Pc	$4,36 \cdot 10^{-7}$	4365	0,23	251,8	185,2	$9,58 \cdot 10^{-6}$
РЗНТ:PCBM:CoPc	$5,20 \cdot 10^{-7}$	4570	0,22	233,1	166,0	$1,33 \cdot 10^{-5}$
РЗНТ:PCBM:ZnPc	$6,59 \cdot 10^{-7}$	4365	0,23	232,4	124,6	$1,54 \cdot 10^{-5}$
РЗНТ:PCBM:CuPc	$4,85 \cdot 10^{-7}$	4570	0,22	251,0	191,6	$1,15 \cdot 10^{-5}$
PTB7-Th:ITIC	$3,36 \cdot 10^{-6}$	31622	0,03	211,9	180,9	$4,26 \cdot 10^{-5}$
PTB7-Th:ITIC:H ₂ Pc	$3,57 \cdot 10^{-6}$	23988	0,04	156,6	98,7	$5,81 \cdot 10^{-5}$
PTB7-Th:ITIC:CoPc	$3,92 \cdot 10^{-6}$	19498	0,05	213,9	96,1	$5,96 \cdot 10^{-5}$
PTB7-Th:ITIC:CuPc	$3,74 \cdot 10^{-6}$	19498	0,05	224,1	105,3	$5,77 \cdot 10^{-5}$
PTB7-Th:ITIC:ZnPc	$4,22 \cdot 10^{-6}$	44668	0,02	122,9	117,4	$6,33 \cdot 10^{-5}$

На рисунке 52 представлены графики внешней квантовой эффективности (EQE) инвертированных нанокompозитных СЯ на основе РЗНТ:PCBM и PTB7-Th:ITIC, допированных нанолентами.

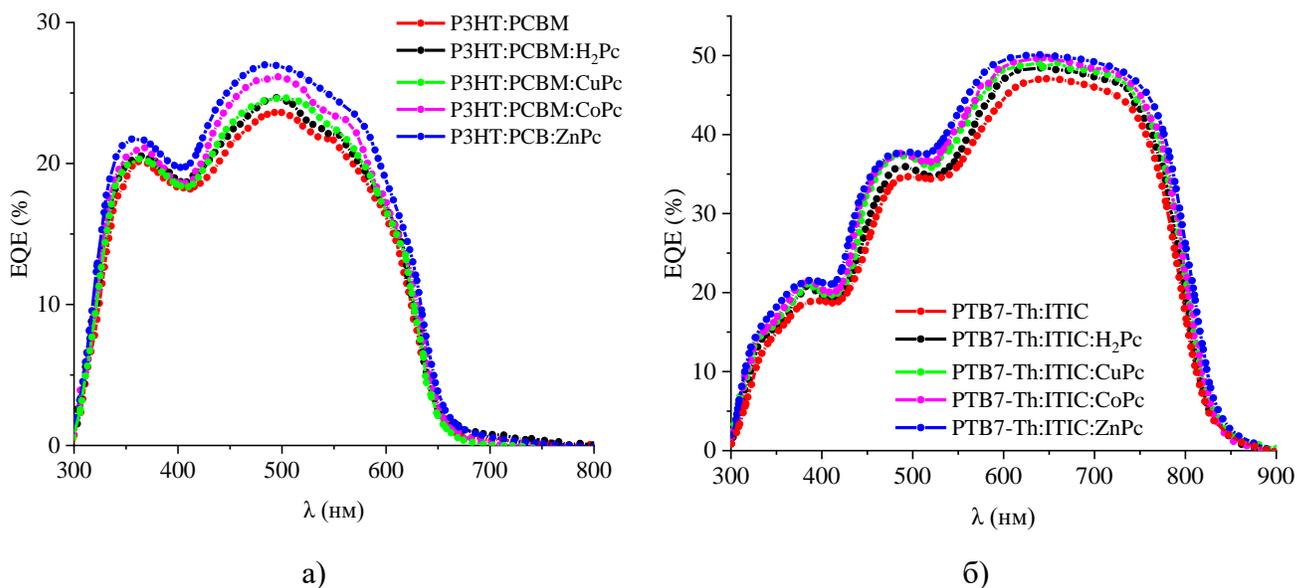


Рисунок 52 – Квантовая эффективность ячеек на основе РЗНТ:PCBM (а) PTB7-Th:ITIC (б)

Как видно из приведенных графиков, характер и форма кривых зависимостей при допировании не меняются. Добавление нанолентами позволило повысить значение квантовой эффективности в полимере P3HT:PCBM на $\sim 3,5\%$, а для фотоактивного слоя PTV7-Th:ITIC данное значение составило $\sim 3\%$.

Возрастание внешней квантовой эффективности инвертированных солнечных ячеек связано с усилением поглощения фотоактивного слоя при перекрытии спектров поглощения нанолент фталоцианинов со спектрами поглощения фотоактивных слоев.

4.6 Влияние магнитного поля на параметры ВАХ нанокompозитных солнечных ячеек

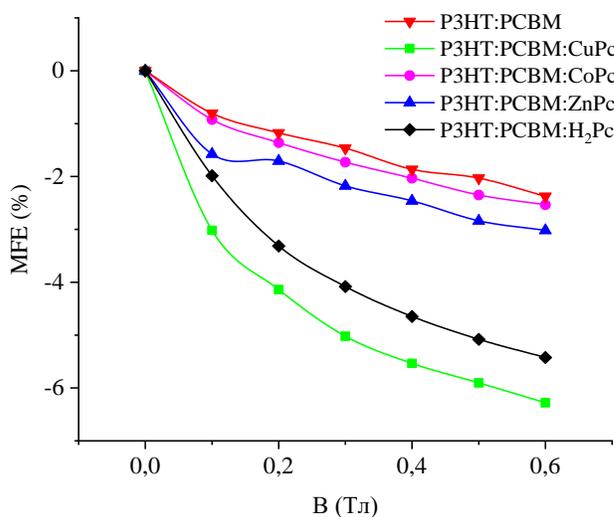
Для выяснения механизма образования носителей заряда с участием возбужденных синглетных и триплетных состояний в органических полупроводниках, наряду с традиционными оптическими и электрическими методами, стали широко использоваться новые методы, основанные на влиянии внешнего магнитного поля на фотоэлектрические процессы. Специфичность влияния магнитного поля позволяет судить о роли спиновых состояний в процессе генерации и переноса носителей заряда [45].

Исследование влияния магнитного поля на ток короткого замыкания в ячейках на основе фуллерена P3HT:PCBM и бесфуллереновых ячейках PTV7-Th:ITIC проводилось при освещении полученных образцов ксеноновой лампой стандарта AM1,5. Магнитное поле было направлено параллельно к поверхности подложки. Далее проводилась оценка изменения фототока короткого замыкания под воздействием модулированного внешнего магнитного поля при освещении образцов.

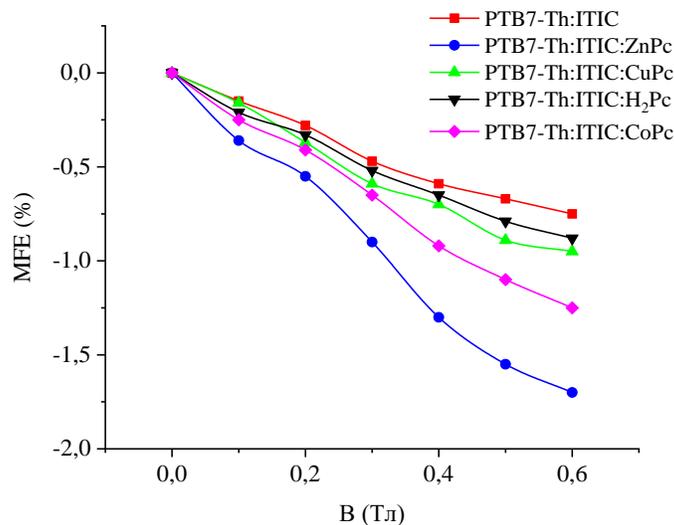
На рисунке 53 представлены зависимости эффекта влияния магнитного поля солнечных ячеек прямой (а, б) и инвертированной (в, г) структур от значения индукции внешнего магнитного поля.

Из рисунка видно, что эффект влияния магнитного поля при максимальном значении индукции поля на ток короткого замыкания для пленок, полученных на основе фуллерена P3HT:PCBM проявляется больше, чем в бесфуллереновых пленках PTV7-Th:ITIC. Для ячеек P3HT:PCBM прямой структуры (рисунок 53, а) минимальное значение MFE составило $-6,1\%$. В свою очередь, в инвертированных образцах P3HT:PCBM (рисунок 53, в) наблюдается значение MFE равное -13% относительно опорного образца. Наименьшее воздействие модулированного магнитного поля проявляется на прямой структуре PTV7-Th:ITIC (рисунок 53, б). Значение MFE для данных образцов при максимальном значении индукции магнитного поля $0,6\text{Тл}$ варьируется от $-0,88\%$ до $-1,7\%$. В инвертированных солнечных ячейках (рисунок 53, г) на основе фотоактивного слоя PTV7-Th:ITIC значение эффекта магнитного поля на фототок проявляется больше, чем в прямой

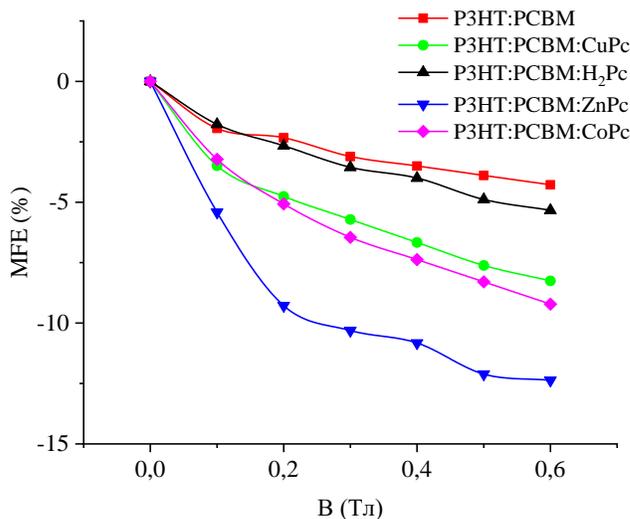
структуре. Разница фототоков короткого замыкания между исходной пленкой нанокompозитов составляет от -1 до -2,5%.



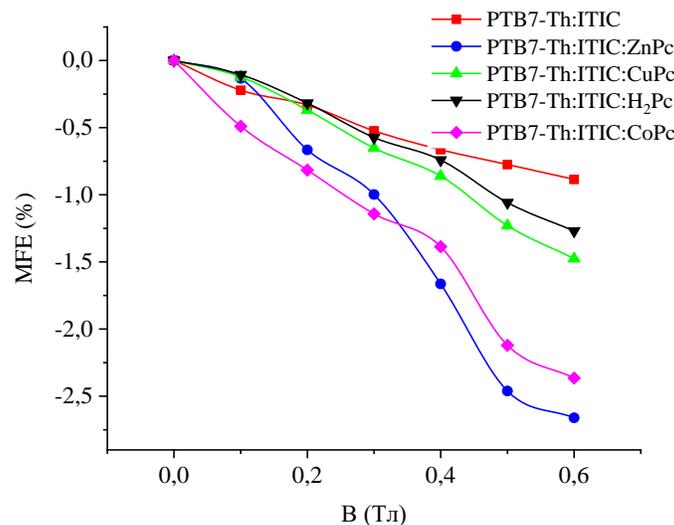
а)



б)



в)



г)

Рисунок 53 – Эффект влияния магнитного поля (МФЕ) на солнечные ячейки с прямой (а, б) и инвертированной (в, г) структурой

Согласно триплетно-поляронной модели внешнее магнитное поле оказывает влияние на соотношении синглетных и триплетных состояний поляронных пар в полимерах [208,209]. При значениях индукции внешнего магнитного поля ниже индукции внутреннего поля системы (~ 80 мТл) уменьшается скорость

интеркомбинационной конверсии полярной пары. В результате чего увеличивается количество поляронов в синглетном состоянии. Так как в синглетном состоянии полярная пара обладает высокой скоростью диссоциации, то в системе будет генерироваться большое количество носителей заряда. При значении индукции внешнего магнитного поля сравнимого с внутренним полем системы увеличивается скорость интеркомбинационной конверсии полярной пары в триплетное состояние. Так как в триплетном состоянии полярная пара обладает большим временем жизни по сравнению с синглетным, то вероятность диссоциации на свободные носители заряда имеет низкое значение. В результате чего уменьшается количество носителей заряда в исследуемой системе [197,210].

Таким образом, наблюдаемое изменение тока короткого замыкания при воздействии внешнего магнитного поля обусловлено количественным соотношением полярных пар, находящихся в синглетном и триплетном состояниях полимера.

На рисунке 54 представлен механизм переноса носителей заряда в солнечном элементе.

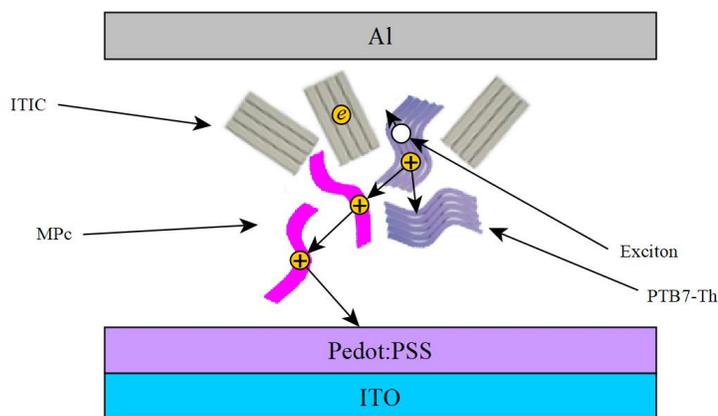


Рисунок 54 – Механизм переноса носителей заряда в СЭ на примере нанокompозита РТВ7-Тh:ITIC

Можно предположить, что наноленты фталоцианинов могут оказывать влияния на положения квази-уровня дырок в РТВ7-Тh. Как видно из энергетической диаграммы (рисунок 44), положение дна зоны проводимости фталоцианинов, находится выше дна зоны проводимости ITIC (более положительное), что формирует потенциальный барьер для инжекции электронов из зоны проводимости ITIC в зону проводимости фталоцианина. Однако верхний уровень валентной зоны РТВ7-Тh находится немного ниже верхнего уровня валентной зоны фталоцианинов (более негативно), что создает внутренние электрические поля на границе раздела РТВ7-Тh/фталоцианин. Это способствует переносу дырок из валентной зоны РТВ7-Тh в валентную зону фталоцианина. Таким образом, оптимальные положения

верхних уровней валентной зоны фталоцианинов способствуют более низкому положению квази-уровня ферми дырок в РТВ7-Th, что приводит к увеличению фотонапряжения. К тому же, дополнительное электрическое поле на границе РТВ7-Th/фталоцианин извлекает дырки с РТВ7-Th в наноленты фталоцианина, тем самым минимизируя вероятность рекомбинации зарядов и благодаря наноструктурированию фталоцианина дырки более эффективно транспортируются в PEDOT:PSS, что должно приводить к увеличению фототока. Такой же механизм переноса носителей заряда свойственен для нанокомпозитных ячеек на основе РЗНТ:PCBM.

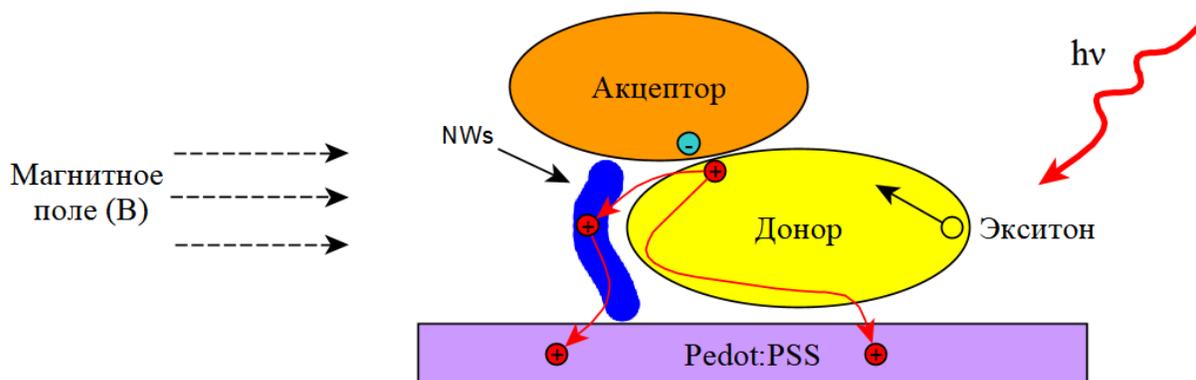


Рисунок 55 – Влияние магнитного поля на каналы транспортировки дырок в нанокомпозитных пленках

В исследуемых нанокомпозитных системах образуется два канала транспортировки дырок (рисунок 55). Магнитное поле способно оказывать влияние на оба канала. Помимо блокировки основного канала транспортировки «донор-Pedot:PSS», дополнительный канал «донор-NWsMPc-Pedot:PSS» также будет заблокирован при модуляции внешним магнитным полем за счет эффекта «спиновой блокировки» во фталоцианинах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены тонкие пленки фталоцианина и его металлокомплексов методами термического вакуумного осаждения и физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы (TG-PVD). Наблюдаемые уширения спектров поглощения нанолент связаны с тем, что в нанолентах молекулы плотно упакованы, в результате чего их оптические свойства осложняются межмолекулярными взаимодействиями. Все фотопроцессы в этом случае протекают в супрамолекулярных системах: молекулярных и агрегированных формах.

2. Впервые установлено, что в нанолентах из-за образования большой плотности носителей заряда при поглощении света по сравнению с твердыми пленками возрастает максимальное значение тока ВАХ. В нанолентах благодаря тому, что молекулы группируются вдоль молекулярной оси образуются одномерные проводящие ламельные структуры, в которых возрастает проводимость, сокращается время нахождения носителей заряда в ловушках. Возрастание эффективной скорости рекомбинации носителей заряда в лентах связано с увеличением плотности носителей заряда при поглощении света, так как в лентах при плотной упаковке молекул растет удельная поверхность.

3. Впервые установлено, что допирование фотоактивных слоев РЗНТ:РСВМ и РТВ7-Th:ITIC нанолентами фталоцианина приводит к возрастанию поглощения света, степени кристаллизации, уменьшению шероховатости поверхности фотоактивного слоя, возрастанию параметров ВАХ и электротранспортных характеристик.

4. В нанолентах по сравнению с твердыми пленками структурная самоорганизация молекул фталоцианина способствует увеличению каналов образования биполярных, в результате чего сильнее проявляется эффект «спиновой блокировки».

5. Впервые установлено, что магнитное поле оказывает влияние на канал транспортировки дырок в нанокompозитах полимерных солнечных ячейках. В объеме фотоактивного слоя наноленты фталоцианина образуют дополнительный канал транспортировки дырок «донор-NWs-Pedot:PSS». Усиление отрицательного магнитного эффекта обусловлено воздействием магнитного поля на каналы транспортировки дырок «донор-Pedot:PSS» и «донор-NWs-Pedot:PSS».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Chen F.C. Organic semiconductors // *Encycl. Mod. Opt.* – 2018. – Vol. 1–5. – P. 220–231.
- 2 Hohnholz D., Steinbrecher S., Hanack M. Applications of phthalocyanines in organic light emitting devices // *J. Mol. Struct.* – 2000. – Vol. 521, – № 1–3. – P. 231–237.
- 3 Itoh E., Ohmori Y., Miyairi K. Photovoltaic Properties of Organic p-n Junction Devices Consisting of Phthalocyanine and n-Type Porphyrin Deposited on an n-Type TiO₂ Layer // *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* – 2004. – Vol. 43, – № 2. – P. 817–821.
- 4 Dodabalapur A., Katz H.E., Torsi L., Haddon R.C. Organic heterostructure field-effect transistors // *Science (80-.)*. – 1995. – Vol. 269, – № 5230. – P. 1560–1562.
- 5 Friend R.H., Gymer R.W., Holmes A.B., Burroughes J.H., Marks R.N., Taliani C., Bradley D.D.C., Dos Santos D.A., Brédas J.L., Lögdlund M., Salaneck W.R. Electroluminescence in conjugated polymers // *Nature*. – 1999. – Vol. 397, – № 6715. – P. 121–128.
- 6 Bechgaard K., Spiering A.J.H. Two-dimensional charge transport in conjugated polymers // *Nature*. – 1999. – Vol. 401, – № c. – P. 685–688.
- 7 Kagan C.R., Mitzi D.B., Dimitrakopoulos C.D. Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin- film field-effect transistors // *Science*. – 1999. – Vol. 286, – № 5441. – P. 945–947.
- 8 Crone B., Dodabalapur A., Lin Y.Y., Filas R.W., Bao Z., LaDuca A., Sarpeshkar R., Katz H.E., Li W. Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors // *Nature*. – 2000. – Vol. 403, – № 6769. – P. 521–523.
- 9 Coe S., Woo W.K., Bawendi M., Bulović V. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices // *Nature*. – 2002. – Vol. 420, – № 6917. – P. 800–803.
- 10 Malliaras G., Friend R. An organic electronics primer // *Physics Today*. – 2005. – Vol. 58, – № 5. – P. 53–58.
- 11 Shimizu T. Staebler-Wronski effect in hydrogenated amorphous silicon and related alloy films // *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* – 2004. – Vol. 43, – № 6 A. – P. 3257–3268.
- 12 Karl N. *Conjugated Polymers and Low-Molecular Weight Organic Solids // Organic Electronic Materials*. Springer-Verlag: Berlin, Germany, – 2001. – P. 283–326.
- 13 Dimitrakopoulos C.D., Malenfant P.R.L. Organic thin film transistors for large area electronics // *Advanced Materials*. – 2002. – Vol. 14, – № 2. – P. 99–117.
- 14 Bao Z., Feng Y., Dodabalapur A., Raju V.R., Lovinger A.J. High-Performance Plastic Transistors Fabricated by Printing Techniques // *Chem. Mater.* – 1997. – Vol. 9, – № 6. – P. 1299–1301.
- 15 De Gans B.J., Duineveld P.C., Schubert U.S. Inkjet printing of polymers:

State of the art and future developments // *Advanced Materials*. – 2004. – Vol. 16, – № 3. – P. 203–213.

16 Begines B., Alcudia A., Aguilera-Velazquez R., Martinez G., He Y., Wildman R., Sayagues M.J., Jimenez-Ruiz A., Prado-Gotor R. Design of highly stabilized nanocomposite inks based on biodegradable polymer-matrix and gold nanoparticles for Inkjet Printing // *Sci. Rep.* – 2019. – Vol. 9, – № 1. – P. 1–12.

17 Yeo L.P., Lok B.K., Nguyen Q.M.P., Lu C.W., Lam Y.C. Selective surface modification of PET substrate for inkjet printing // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* – 2014. – Vol. 71, – № 9–12. – P. 1749–1755.

18 Sidler K., Cvetkovic N. V., Savu V., Tsamados D., Ionescu A.M., Brugger J. Organic thin film transistors on flexible polyimide substrates fabricated by full-wafer stencil lithography // *Sensors and Actuators, A: Physical*. – 2010. – Vol. 162, – № 2. – P. 155–159.

19 Rogers J.A., Bao Z., Baldwin K., Dodabalapur A., Crone B., Raju V.R., Kuck V., Katz H., Amundson K., Ewing J., Drzaic P. Paper-like electronic displays: Large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2001. – Vol. 98, – № 9. – P. 4835–4840.

20 Bao Z., Rogers J.A., Katz H.E. Printable organic and polymeric semiconducting materials and devices // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – Vol. 9, – № 9. – P. 1895–1904.

21 Horowitz G. Field-effect transistors based on short organic molecules // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – Vol. 9, – № 9. – P. 2021–2026.

22 Murphy A.R., Fréchet J.M.J. Organic semiconducting oligomers for use in thin film transistors // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107, – № 4. – P. 1066–1096.

23 Torrent M.M., Rovira C. Novel small molecules for organic field-effect transistors: Towards processability and high performances // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – Vol. 37, – № 4. – P. 827–838.

24 Rogers J.A., Someya T., Huang Y. Materials and mechanics for stretchable electronics // *Science*. – 2010. – Vol. 327, – № 5973. – P. 1603–1607.

25 Sekitani T., Noguchi Y., Zschieschang U., Klauk H., Someya T. Organic transistors manufactured using inkjet technology with subfemtoliter accuracy // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2008. – Vol. 105, – № 13. – P. 4976–4980.

26 Mitra K.Y., Polomoshnov M., Martínez-Domingo C., Mitra D., Ramon E., Baumann R.R. Fully Inkjet-Printed Thin-Film Transistor Array Manufactured on Paper Substrate for Cheap Electronic Applications // *Adv. Electron. Mater.* – 2017. – Vol. 3, – № 12. – P. 1–9.

27 De Boer R.W.I., Gershenson M.E., Morpurgo A.F., Podzorov V. Organic single-crystal field-effect transistors // *Physica Status Solidi (A) Applied Research*. – 2004. – Vol. 201, – № 6. – P. 1302–1331.

28 Reese C., Bao Z. Organic single-crystal field-effect transistors // *Mater. Today*. – 2007. – Vol. 10, – № 3. – P. 20–27.

- 29 Hasegawa T., Takeya J. Organic field-effect transistors using single crystals // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 10, – № 2. – P. 1–17.
- 30 Jiang L., Dong H., Hu W. Controlled growth and assembly of one-dimensional ordered nanostructures of organic functional materials // *Soft Matter.* – 2011. – Vol. 7, – № 5. – P. 1615–1630.
- 31 Dimitrakopoulos C.D., Mascaro D.J. Organic thin-film transistors: A review of recent advances // *IBM J. Res. Dev.* – 2001. – Vol. 45, – № 1. – P. 11–27.
- 32 Warta W., Karl N. Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities // *Phys. Rev. B.* – 1985. – Vol. 32, – № 2. – P. 1172–1182.
- 33 P. Kordt P., Bobbert R., Coehoorn F. Organic light-emitting diodes // *Handb. Optoelectron. Device Model. Simul.* – 2017. – Vol. 1. – P. 473–522.
- 34 Thejo Kalyani N., Swart H., Dhoble S.J. Principles and applications of organic light emitting diodes (OLEDs) // *Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs).* – 2017. – 319 p.
- 35 Raj A., Gupta M., Suman D. Simulation of multilayer energy efficient OLEDs for flexible electronics applications // *Procedia Computer Science.* – 2019. – Vol. 152. – P. 301–308.
- 36 Liang Y., Yu L. A new class of semiconducting polymers for bulk heterojunction solar cells with exceptionally high performance // *Acc. Chem. Res.* – 2010. – Vol. 43, – № 9. – P. 1227–1236.
- 37 Ragoussi M.E., Torres T. Organic photovoltaics // *Rev. Virtual Quim.* – 2015. – Vol. 7, – № 1. – P. 112–125.
- 38 Gusain A., Faria R.M., Miranda P.B. Polymer solar cells-interfacial processes related to performance issues // *Frontiers in Chemistry.* – 2019. – Vol. 7, – № 61. – P. 1–25.
- 39 Scharber M.C., Sariciftci N.S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells // *Progress in Polymer Science.* – 2013. – Vol. 38, – № 12. – P. 1929–1940.
- 40 Nguyen T.N.T., Seol Y.G., Lee N.E. Organic field-effect transistor with extended indium tin oxide gate structure for selective pH sensing // *Org. Electron.* – 2011. – Vol. 12, – № 11. – P. 1815–1821.
- 41 Yuvaraja S., Nawaz A., Liu Q., Dubal D., Surya S.G., Salama K.N., Sonar P. Organic field-effect transistor-based flexible sensors // *Chem. Soc. Rev.* – 2020. – Vol. 49, – № 11. – P. 3423–3460.
- 42 Yang Z., Han S., Liu Y., Zhuang X., Akinwande D., Yu J. Investigation of the atmosphere influence on device characteristics and NO₂ sensing performance of organic field-effect transistors consisting of polymer bulk heterojunction // *Org. Electron.* – 2018. – Vol. 62. – P. 114–120.
- 43 Dey A., Singh A., Das D., Iyer P.K. Organic semiconductors: A new future of nanodevices and applications // *Thin Film Structures in Energy Applications.* – 2015. – P. 97–128.
- 44 Аймуханов А.К., Зейниденов А.К., Завгородний А.В., Копылова Т.Н.,

Гадиров Р.М. Влияние наноструктур фталоцианина меди на фотовольтаические характеристики полимерного солнечного элемента // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2020. – Vol. 63, – № 1. – С. 71–76.

45 Janssen P., Cox M., Wouters S.H.W., Kemerink M., Wienk M.M., Koopmans B. Tuning organic magnetoresistance in polymer-fullerene blends by controlling spin reaction pathways // Nat. Commun. – 2013. – Vol. 4. – P. 1–8.

46 Prigodin V.N., Bergeson J.D., Lincoln D.M., Epstein A.J. Anomalous room temperature magnetoresistance in organic semiconductors // Synth. Met. – 2006. – Vol. 156, – № 9–10. – P. 757–761.

47 Desai P., Shakya P., Kreouzis T., Gillin W.P., Morley N.A., Gibbs M.R.J. Magnetoresistance and efficiency measurements of Al q₃ -based OLEDs // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2007. – Vol. 75, – № 9. – P. 1–5.

48 Harmon N.J., Flatté M.E. Spin-flip induced magnetoresistance in positionally disordered organic solids // Phys. Rev. Lett. – 2012. – Vol. 108, – № 18. – P. 1–5.

49 Hu B., Wu Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors // Nat. Mater. – 2007. – Vol. 6, – № 12. – P. 985–991.

50 Claessens C.G., Hahn U., Torres T. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications // Chem. Rec. – 2008. – Vol. 8, – № 2. – P. 75–97.

51 Robertson J., Smith A., Duignan J., Milsom P., Bourhill G. Nonlinear refractive beam shaping by an organic nonlinear absorber // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 78, – № 9. – P. 1183–1185.

52 Vidya C., Hoskeri P.A., Joseph C.M. Structural and Optical Properties of Vacuum Coated and Annealed Copper Phthalocyanine (CUPC) Thin Films // Materials Today: Proceedings. – 2015. – Vol. 2, – № 4–5. – P. 1770–1775.

53 Xue J., Uchida S., Rand B.P., Forrest S.R. Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 85, – № 23. – P. 5757–5759.

54 De Oteyza D.G., El-Sayed A., Garcia-Lastra J.M., Goiri E., Krauss T.N., Turak A., Barrena E., Dosch H., Zegenhagen J., Rubio A., Wakayama Y., Ortega J.E. Copper-phthalocyanine based metal-organic interfaces: The effect of fluorination, the substrate, and its symmetry // J. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 133, – № 21. – P. 1–7.

55 Ahmad Z., Sayyad M.H., Wahab F., Sulaiman K., Shahid M., Chaudry J.A., Munawar M.A., Aziz F. Enhancement of electronic and charge transport properties of NiPc by potassium-tetrasulpho group // Phys. B Condens. Matter. – 2013. – Vol. 413. – P. 21–23.

56 Wahab F., Sayyad M.H., Tahir M., Khan D.N., Aziz F., Shahid M., Munawar M.A., Chaudry J.A., Khan G. Electrical characterization of cobalt phthalocyanine/n-Si heterojunction // Synth. Met. – 2014. – Vol. 198. – P. 175–180.

57 Wahab F., Sayyad M.H., Nawaz Khan D., Tahir M., Aziz F., Shahid M., Ali

Munawar M., Anwar Chaudry J. Electrical characterization of cobalt phthalocyanine/p-silicon heterojunction // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2014. – Vol. 26, – № 1. – P. 101–106.

58 Aziz F., Khan G.I., Sulaiman K., Al-Rawi W.K., Ahmad Z., Sayyad M.H., Karimov K.S., Wei L.L., Tahir M. Enhancement of electrical properties of vanadyl phthalocyanine derivative by PCBM // *Pigment Resin Technol.* – 2015. – Vol. 44, – № 3. – P. 148–156.

59 Pfeiffer M., Beyer A. Controlled p-doping of pigment layers by cosublimation: basic mechanisms and implications for their use in organic photovoltaic cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2000. – Vol. 63, – № 1. – P. 83–99.

60 Peumans P., Bulović V., Forrest S.R. Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 76, – № 19. – P. 2650–2652.

61 Yoon S.M., Lou S.J., Loser S., Smith J., Chen L.X., Facchetti A., Marks T.J. Fluorinated copper phthalocyanine nanowires for enhancing interfacial electron transport in organic solar cells // *Nano Lett.* – 2012. – Vol. 12, – № 12. – P. 6315–6321.

62 Kaur N., Singh M., Pathak D., Wagner T., Nunzi J.M. Organic materials for photovoltaic applications: Review and mechanism // *Synthetic Metals.* – 2014. – Vol. 190. – P. 20–26.

63 Rajaputra S., Vallurupalli S., Singh V.P. Copper phthalocyanine based Schottky diode solar cells // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* – 2007. – Vol. 18, – № 11. – P. 1147–1150.

64 Tang C.W. Two-layer organic photovoltaic cell // *Appl. Phys. Lett.* – 1986. – Vol. 48, – № 2. – P. 183–185.

65 Yakimov A., Forrest S.R. High photovoltage multiple-heterojunction organic solar cells incorporating interfacial metallic nanoclusters // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80, – № 9. – P. 1667–1669.

66 Aziz F., Ahmad Z., Abdullah S.M., Sulaiman K., Sayyad M.H. Photovoltaic effect in single-junction organic solar cell fabricated using vanadyl phthalocyanine soluble derivative // *Pigment Resin Technol.* – 2015. – Vol. 44, – № 1. – P. 26–32.

67 Kwong C.Y., Djurisić A.B., Chui P.C., Lam L.S.M., Chan W.K. Improvement of the efficiency of phthalocyanine organic Schottky solar cells with ITO electrode treatment // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* – 2003. – Vol. 77, – № 3–4. – P. 555–560.

68 Parthasarathy B. The Fabrication and Characterization of Organic Solar Cells // *Univ. KENTUCKY MASTER'S THESES.* – 2005. – Vol. 265. – P. 1–84.

69 Leznoff C.C. Phthalocyanines: Properties and Applications // VCH. VCH publishers, – 1989. – Vol. 2. – 305 p.

70 Loutfy R.O., Sharp J.H., Hsiao C.K., Ho R. Phthalocyanine organic solar cells: Indium/x-metal free phthalocyanine Schottky barriers // *J. Appl. Phys. American Institute of Physics,* – 1981. – Vol. 52, – № 8. – P. 5218–5230.

- 71 Zanolim A.A., Volpati D., Olivati C.A., Job A.E., Constantino C.J.L. Structural and electric-optical properties of zinc phthalocyanine evaporated thin films: Temperature and thickness effects // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114, – № 28. – P. 12290–12299.
- 72 Islam Z.U., Tahir M., Syed W.A., Aziz F., Wahab F., Said S.M., Sarker M.R., Ali S.H.M., Sabri M.F.M. Fabrication and photovoltaic properties of organic solar cell based on zinc phthalocyanine // *Energies.* – 2020. – Vol. 13, – № 4. – P. 1–14.
- 73 García-Iglesias M., Cid J.J., Yum J.H., Forneli A., Vázquez P., Nazeeruddin M.K., Palomares E., Grätzel M., Torres T. Increasing the efficiency of zinc-phthalocyanine based solar cells through modification of the anchoring ligand // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – Vol. 4, – № 1. – P. 189–194.
- 74 Gümrukçü G., Karaoğlan G.K., Erdoğmuş A., Gül A., Avciata U. Photophysical, photochemical, and BQ quenching properties of zinc phthalocyanines with fused or interrupted extended conjugation // *J. Chem.* – 2014. – Vol. 2014. – P. 1–11.
- 75 Senthilarasu S., Hahn Y.B., Lee S.H. Structural analysis of zinc phthalocyanine (ZnPc) thin films: X-ray diffraction study // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 102, – № 4. – P. 1–7.
- 76 Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1977. – № 16. – P. 578–580.
- 77 Nunzi J.M. Organic photovoltaic materials and devices // *Comptes Rendus Phys.* – 2002. – Vol. 3, – № 4. – P. 523–542.
- 78 Pron A., Rannou P. Processible conjugated polymers: From organic semiconductors to organic metals and superconductors // *Progress in Polymer Science (Oxford).* – 2002. – Vol. 27, – № 1. – P. 135–190.
- 79 Sariciftci N.S., Smilowitz L., Heeger A.J., Wudl F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene // *Science.* – 1992. – Vol. 258, – № 5087. – P. 1474–1476.
- 80 Van Mullekom H.A.M., Vekemans J.A.J.M., Havinga E.E., Meijer E.W. Developments in the chemistry and band gap engineering of donor-acceptor substituted conjugated polymers // *Mater. Sci. Eng. R Reports.* – 2001. – Vol. 32, – № 1. – P. 1–40.
- 81 Lungenschmied C., Dennler G., Czeremuzskin G., Latrèche M., Neugebauer H., Sariciftci N.S. Flexible encapsulation for organic solar cells // *Photonics for Solar Energy Systems.* – 2006. – Vol. 6197. – P. 1–8.
- 82 Schilinsky P., Waldauf C., Brabec C.J. Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81, – № 20. – P. 3885–3887.
- 83 Reyes-Reyes M., Kim K., Dewald J., López-Sandoval R., Avadhanula A., Curran S., Carroll D.L. Meso-structure formation for enhanced organic photovoltaic cells // *Org. Lett.* – 2005. – Vol. 7, – № 26. – P. 5749–5752.
- 84 Bundgaard E., Krebs F.C. Low band gap polymers for organic photovoltaics

- // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2007. – Vol. 91, – № 11. – P. 954–985.
- 85 Chen H.Y., Hou J., Zhang S., Liang Y., Yang G., Yang Y., Yu L., Wu Y., Li G. Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency // *Nat. Photonics*. – 2009. – Vol. 3, – № 11. – P. 649–653.
- 86 You J., Dou L., Yoshimura K., Kato T., Ohya K., Moriarty T., Emery K., Chen C.C., Gao J., Li G., Yang Y. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency // *Nat. Commun.* – 2013. – Vol. 4. – P. 1–10.
- 87 Oh J.Y., Shin M., Lee T. Il, Jang W.S., Lee Y.J., Kim C.S., Kang J.W., Myoung J.M., Baik H.K., Jeong U. Highly bendable large-area printed bulk heterojunction film prepared by the self-seeded growth of poly(3-hexylthiophene) nanofibrils // *Macromolecules*. – 2013. – Vol. 46, – № 9. – P. 3534–3543.
- 88 Yu G., Gao J., Hummelen J.C., Wudl F., Heeger A.J. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions // *Science*. – 1995. – Vol. 270, – № 5243. – P. 1789–1791.
- 89 Li Y. Fullerene-bisadduct acceptors for polymer solar cells // *Chemistry - An Asian Journal*. – 2013. – Vol. 8, – № 10. – P. 2316–2328.
- 90 Sun H., Chen F., Chen Z.K. Recent progress on non-fullerene acceptors for organic photovoltaics // *Materials Today*. – 2019. – Vol. 24. – P. 94–118.
- 91 Duan L., Elumalai N.K., Zhang Y., Uddin A. Progress in non-fullerene acceptor based organic solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2019. – Vol. 193. – P. 22–65.
- 92 Zhang S., Qin Y., Zhu J., Hou J. Over 14% Efficiency in Polymer Solar Cells Enabled by a Chlorinated Polymer Donor // *Adv. Mater.* – 2018. – Vol. 30, – № 20. – P. 1–7.
- 93 Zheng Z., Hu Q., Zhang S., Zhang D., Wang J., Xie S., Wang R., Qin Y., Li W., Hong L., Liang N., Liu F., Zhang Y., Wei Z., Tang Z., Russell T.P., Hou J., Zhou H. A highly efficient non-fullerene organic solar cell with a fill factor over 0.80 enabled by a fine-tuned hole-transporting layer // *Adv. Mater.* – 2018. – Vol. 30, – № 34. – P. 1–9.
- 94 Zhang H., Yao H., Hou J., Zhu J., Zhang J., Li W., Yu R., Gao B., Zhang S., Hou J. Over 14% Efficiency in Organic Solar Cells Enabled by Chlorinated Nonfullerene Small-Molecule Acceptors // *Adv. Mater.* – 2018. – Vol. 30, – № 28. – P. 1–7.
- 95 Tang C.W., Albrecht A.C. Photovoltaic effects of metal-chlorophyll-a-metal sandwich cells // *J. Chem. Phys.* – 1975. – P. 2139–2149.
- 96 Xue J., Uchida S., Rand B.P., Forrest S.R. 4.2% Efficient Organic Photovoltaic Cells With Low Series Resistances // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84, – № 16. – P. 3013–3015.
- 97 Li G., Shrotriya V., Huang J., Yao Y., Moriarty T., Emery K., Yang Y. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends // *Nat. Mater.* – 2005. – Vol. 4, – № 11. – P. 864–868.
- 98 Ma W., Yang C., Gong X., Lee K., Heeger A.J. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology //

Adv. Funct. Mater. – 2005. – Vol. 15, – № 10. – P. 1617–1622.

99 Shockley W., Queisser H.J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells // J. Appl. Phys. – 1961. – Vol. 32, – № 3. – P. 510–519.

100 Deibel C., Dyakonov V. Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells // Reports Prog. Phys. – 2010. – Vol. 73, – № 9. – P. 1–40.

101 Gregg B.A., Hanna M.C. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 93, – № 6. – P. 3605–3614.

102 Hoppe H., Sariciftci N.S. Polymer solar cells // Advances in Polymer Science. – 2008. – Vol. 214, – № 1. – P. 1–86.

103 Mikhnenko O. V., Blom P.W.M., Nguyen T.Q. Exciton diffusion in organic semiconductors // Energy and Environmental Science. – 2015. – Vol. 8, – № 7. – P. 1867–1888.

104 Vandewal K., Tvingstedt K., Gadisa A., Inganäs O., Manca J. V. On the origin of the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells // Nat. Mater. – 2009. – Vol. 8, – № 11. – P. 904–909.

105 Lee C.H., Yu G., Moses D., Pakbaz K., Zhang C., Sariciftci N.S., Heeger A.J., Wudl F. Sensitization of the photoconductivity of conducting polymers by C60: Photoinduced electron transfer // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 48, – № 20. – P. 15425–15433.

106 Hoppe H., Niggemann M., Winder C., Kraut J., Hiesgen R., Hinsch A., Meissner D., Sariciftci N.S. Nanoscale morphology of conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction solar cells // Adv. Funct. Mater. – 2004. – Vol. 14, – № 10. – P. 1005–1011.

107 Martens T., D’Haen J., Munters T., Beelen Z., Goris L., Manca J., D’Olieslaeger M., Vanderzande D., De Schepper L., Andriessen R. Disclosure of the nanostructure of MDMO-PPV:PCBM bulk hetero-junction organic solar cells by a combination of SPM and TEM // Synthetic Metals. – 2003. – Vol. 138, – № 1–2. – P. 243–247.

108 Mihailesti V.D., Van Duren J.K.J., Blom P.W.M., Hummelen J.C., Janssen R.A.J., Kroon J.M., Rispen M.T., Verhees W.J.H., Wienk M.M. Electron transport in a methanofullerene // Adv. Funct. Mater. – 2003. – Vol. 13, – № 1. – P. 43–46.

109 Mihailesti V.D., Koster L.J.A., Blom P.W.M., Melzer C., De Boer B., Van Duren J.K.J., Janssen R.A.J. Compositional dependence of the performance of poly(p-phenylene vinylene):Methanofullerene bulk-heterojunction solar cells // Adv. Funct. Mater. – 2005. – Vol. 15, – № 5. – P. 795–801.

110 Padinger F., Rittberger R.S., Sariciftci N.S. Effects of postproduction treatment on plastic solar cells // Adv. Funct. Mater. – 2003. – Vol. 13, – № 1. – P. 85–88.

111 Li G., Shrotriya V., Yao Y., Yang Y. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) // J.

Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98, – № 4. – P. 1–6.

112 Reyes-Reyes M., Kim K., Carroll D.L. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6) C61 blends // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87, – № 8. – P. 1–4.

113 Zhao Y., Yuan G., Roche P., Leclerc M. A calorimetric study of the phase transitions in poly(3-hexylthiophene) // Polymer (Guildf). – 1995. – Vol. 36, – № 11. – P. 2211–2214.

114 Mihailetschi V.D., Xie H., De Boer B., Popescu L.M., Hummelen J.C., Blom P.W.M., Koster L.J.A. Origin of the enhanced performance in poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester solar cells upon slow drying of the active layer // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89, – № 1. – P. 1–4.

115 Hussein A.A., Hussain W.A., Al-luaiby H.F. Enhancement efficiency of P3HT:PCBM solar cell by different treatment annealing // J. Zankoy Sulaimani - Part A. – 2014. – Vol. 17, – № 1. – P. 167–176.

116 Dang M.T., Hirsch L., Wantz G. P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research // Adv. Mater. – 2011. – Vol. 23, – № 31. – P. 3597–3602.

117 Wang K., Ren H., Yi C., Liu C., Wang H., Huang L., Zhang H., Karim A., Gong X. Solution-processed Fe₃O₄ magnetic nanoparticle thin film aligned by an external magnetostatic field as a hole extraction layer for polymer solar cells // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2013. – Vol. 5, – № 20. – P. 10325–10330.

118 Wong K.W., Yip H.L., Luo Y., Wong K.Y., Lau W.M., Low K.H., Chow H.F., Gao Z.Q., Yeung W.L., Chang C.C. Blocking reactions between indium-tin oxide and poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulphonate) with a self-assembly monolayer // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 80, – № 15. – P. 2788–2790.

119 Yan H., Lee P., Armstrong N.R., Graham A., Evmenenko G.A., Dutta P., Marks T.J. High-performance hole-transport layers for polymer light-emitting diodes. Implementation of organosiloxane cross-linking chemistry in polymeric electroluminescent devices // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127, – № 9. – P. 3172–3183.

120 Kim Y.H., Sachse C., MacHala M.L., May C., Müller-Meskamp L., Leo K. Highly conductive PEDOT:PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells // Adv. Funct. Mater. – 2011. – Vol. 21, – № 6. – P. 1076–1081.

121 Tehrani P., Kancierzewska A., Crispin X., Robinson N.D., Fahlman M., Berggren M. The effect of pH on the electrochemical over-oxidation in PEDOT:PSS films // Solid State Ionics. – 2007. – Vol. 177, – № 39–40. – P. 3521–3527.

122 Ni J., Yan H., Wang A., Yang Y., Stern C.L., Metz A.W., Jin S., Wang L., Marks T.J., Ireland J.R., Kannewurf C.R. MOCVD-derived highly transparent, conductive zinc- and tin-doped indium oxide thin films: Precursor synthesis, metastable phase film growth and characterization, and application as anodes in polymer light-emitting diodes // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127, – № 15. – P. 5613–5624.

123 De Jong M.P., Van Ijzendoorn L.J., De Voigt M.J.A. Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 77, – № 14. – P. 2255–2257.

124 Lloyd M.T., Peters C.H., Garcia A., Kauvar I. V., Berry J.J., Reese M.O., McGehee M.D., Ginley D.S., Olson D.C. Influence of the hole-transport layer on the initial behavior and lifetime of inverted organic photovoltaics // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2011. – Vol. 95, – № 5. – P. 1382–1388.

125 Lloyd M.T., Olson D.C., Lu P., Fang E., Moore D.L., White M.S., Reese M.O., Ginley D.S., Hsu J.W.P. Impact of contact evolution on the shelf life of organic solar cells // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19, – № 41. – P. 7638–7642.

126 Gevorgyan S.A., Jørgensen M., Krebs F.C. A setup for studying stability and degradation of polymer solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2008. – Vol. 92, – № 7. – P. 736–745.

127 Jose R., Thavasi V., Ramakrishna S. Metal oxides for dye-sensitized solar cells // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – Vol. 92, – № 2. – P. 289–301.

128 Liu J., Shao S., Meng B., Fang G., Xie Z., Wang L., Li X. Enhancement of inverted polymer solar cells with solution-processed ZnO-TiO₂ X composite as cathode buffer layer // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 100, – № 21. – P. 1–4.

129 Lou Y.Y., Yuan S., Zhao Y., Wang Z.Y., Shi L.Y. Influence of defect density on the ZnO nanostructures of dye-sensitized solar cells // *Adv. Manuf.* – 2013. – Vol. 1, – № 4. – P. 340–345.

130 Bisquert J. Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – Vol. 106, – № 2. – P. 325–333.

131 Kim S.A., Abbas M.A., Lee L., Kang B., Kim H., Bang J.H. Control of morphology and defect density in zinc oxide for improved dye-sensitized solar cells // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 18, – № 44. – P. 30475–30483.

132 Wagenpfahl A., Deibel C., Dyakonov V. Organic solar cell efficiencies under the aspect of reduced surface recombination velocities // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* – 2010. – Vol. 16, – № 6. – P. 1759–1763.

133 Bi X., Wu Z., Zhang T., An C., Xu Y., Ma K., Li S., Zhang S., Yao H., Xu B., Woo H.Y., Cao S., Hou J. Reduced Nonradiative Recombination Energy Loss Enabled Efficient Polymer Solar Cells via Tuning Alkyl Chain Positions on Pendant Benzene Units of Polymers // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – Vol. 12, – № 21. – P. 24184–24191.

134 Liao H.C., Tsao C.S., Lin T.H., Jao M.H., Chuang C.M., Chang S.Y., Huang Y.C., Shao Y.T., Chen C.Y., Su C.J., Jeng U.S., Chen Y.F., Su W.F. Nanoparticle-tuned self-organization of a bulk heterojunction hybrid solar cell with enhanced performance // *ACS Nano.* – 2012. – Vol. 6, – № 2. – P. 1657–1666.

135 Belle D. Making better solar cells with polychiral carbon nanotubes - physicsworld.com [Electronic resource] // *Physicsworld.Com.* – 2014. URL: <http://physicsworld.com/cws/article/news/2014/aug/15/making-better-solar-cells-with->

polychiral-carbon-nanotubes.

136 Ren L., Wang S., Holtz M., Qiu J. The synergistic effect of nanocrystal integration and process optimization on solar cell efficiency // *Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 23, – № 7. – P. 1–8.

137 Wu M.C., Lin Y.Y., Chen S., Liao H.C., Wu Y.J., Chen C.W., Chen Y.F., Su W.F. Enhancing light absorption and carrier transport of P3HT by doping multi-wall carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 468, – № 1–3. – P. 64–68.

138 Mallajosyula A.T., Sundar Kumar Iyer S., Mazhari B. Increasing the efficiency of charge extraction limited poly-(3-hexylthiophene):[6,6] phenyl C61 butyric acid methyl ester solar cells using single walled carbon nanotubes with metallic characteristics // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 109, – № 12. – P. 1–11.

139 Xu Z.X., Roy V.A.L., Low K.H., Che C.M. Bulk heterojunction photovoltaic cells based on tetra-methyl substituted copper(ii) phthalocyanine:P3HT:PCBM composite // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47, – № 34. – P. 9654–9656.

140 Lee J.U., Kim Y. Do, Jo J.W., Kim J.P., Jo W.H. Efficiency enhancement of P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells by attaching zinc phthalocyanine to the chain-end of P3HT // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21, – № 43. – P. 17209–17218.

141 Yoshida K., Oku T., Suzuki A., Akiyama T., Yamasaki Y. Fabrication and Characterization of PCBM:P3HT Bulk Heterojunction Solar Cells Doped with Germanium Phthalocyanine or Germanium Naphthalocyanine // *Mater. Sci. Appl.* – 2013. – Vol. 04, – № 04. – P. 1–5.

142 Kadem B., Kaya E.N., Hassan A., Durmuş M., Basova T. Composite materials of P3HT:PCBM with pyrene substituted zinc(II) phthalocyanines: Characterisation and application in organic solar cells // *Sol. Energy*. – 2019. – Vol. 189. – P. 1–7.

143 Faure M.D.M., Grant T.M., Lessard B.H. Silicon phthalocyanines as acceptor candidates in mixed solution/evaporation processed planar heterojunction organic photovoltaic devices // *Coatings*. – 2019. – Vol. 9, – № 3. – P. 1–13.

144 Grant T.M., Kaller K.L.C., Coathup T.J., Rice N.A., Hinzer K., Lessard B.H. High Voc solution-processed organic solar cells containing silicon phthalocyanine as a non-fullerene electron acceptor // *Org. Electron.* – 2020. – Vol. 87. – P. 1–25.

145 Kim K., Ihm K., Kim B. Surface property of indium tin oxide (ITO) after various methods of cleaning // *Acta Physica Polonica A*. – 2015. – Vol. 127, – № 4. – P. 1176–1179.

146 Hashizume M., Kunitake T. Preparation and functionalization of self-supporting (polymer/metal oxide) composite ultrathin films // *Focus. Nanotechnol. RIKEN II Prep. THE INSTITUTE OF PHYSICAL AND CHEMICAL RESEARCH*, – 2001. – Vol. 38. – P. 36–39.

147 Пахомов Г.Л., Гапонова Д.М., Лукьянов А.Ю., Леонов Е.С. Люминесценция в тонких пленках фталоцианина // *Физика твердого тела*. – 2005. – Vol. 47, – № 1. – С. 164–167.

- 148 Почтенный А.Е., Сагайдак Д.И. Адсорбционно-резистивные свойства фталоцианина меди, диспергированного в полимерную матрицу // “Физика твердого тела.” – 1998. – Vol. 40, – № 4. – С. 773–775.
- 149 Почтенный А.Е., Мисевич А.В. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца // “Письма в журнал технической физики.” – 2002. – Vol. 29, – № 1. – С. 56–61.
- 150 Gurek A.G., Basova T., Luneau D., Lebrun C., Kol'tsov E., Hassan A.K., Ahsen V. Synthesis, structure, and spectroscopic and magnetic properties of mesomorphic octakis(hexylthio)-substituted phthalocyanine rare-earth metal sandwich complexes // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 45, – № 4. – P. 1667–1676.
- 151 Yim S., Heutz S., Jones T.S. Model for the $\alpha \rightarrow \beta 1$ phase transition in phthalocyanine thin films // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 91, – № 6. – P. 3632–3636.
- 152 Keeratithiwakorn P., Songkeaw P., Onlaor K., Tunhoo B. Structural properties of copper phthalocyanine films grown by electrophoretic deposition process // *Materials Today: Proceedings.* – 2017. – Vol. 4, – № 5. – P. 6194–6199.
- 153 Shafa M., Wang Z., Naz M.Y., Akbar S., Farooq M.U., Ghaffar A. Morphology and photoresponse of crystalline antimony film grown on mica by physical vapor deposition // *Mater. Sci. Pol.* – 2016. – Vol. 34, – № 3. – P. 591–596.
- 154 Wright J.D. Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties // *Prog. Surf. Sci.* – 1989. – Vol. 31, – № 1–2. – P. 1–60.
- 155 Yan L., Wu Y., Xu Z., Hu B. Positive and negative magnetic field effects in organic semiconducting materials // *Synth. Met.* – 2009. – Vol. 159, – № 21–22. – P. 2323–2325.
- 156 Гнеденков С., Синебрюхов С. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда // *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук.* – 2006. – № 5. – С. 6–16.
- 157 Bisquert J., Mora-Sero I., Fabregat-Santiago F. Diffusion-recombination impedance model for solar cells with disorder and nonlinear recombination // *ChemElectroChem.* – 2014. – Vol. 1, – № 1. – P. 1–9.
- 158 Kokil A., Yang K., Kumar J. Techniques for characterization of charge carrier mobility in organic semiconductors // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics.* – 2012. – Vol. 50, – № 15. – P. 1130–1144.
- 159 Garcia-Belmonte G., Munar A., Barea E.M., Bisquert J., Ugarte I., Pacios R. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy // *Org. Electron.* – 2008. – Vol. 9, – № 5. – P. 847–851.
- 160 Ishihara S., Okachi T., Naito H. Impedance spectroscopy measurements of charge carrier mobility in 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl thin films doped with tris(2-phenylpyridine) iridium // *Thin Solid Films.* – 2009. – Vol. 518, – № 2. – P. 452–456.
- 161 MacDonald D.D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta.* – 2006. – Vol. 51, – № 8–9. – P. 1376–1388.
- 162 Brabec C.J., Cravino A., Meissner D., Serdar Sariciftci N., Fromherz T.,

Rispens M.T., Sanchez L., Hummelen J.C. Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells // *Adv. Funtional Mater.* – 2001. – Vol. 11, – № 5. – P. 374–380.

163 Nalwa H.S. Nonlinear Optical Properties of Organometallic and Metalloorganic Compounds BT - handbook of organic electronics and photonicselectronic materials // *Handbook of Organic Electronics and Photonicselectronic Materials.* – 2008. 1585 p.

164 Zhang C., Yan Y., Sheng Zhao Y., Yao J. Synthesis and applications of organic nanorods, nanowires and nanotubes // *Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section C.* – 2013. – Vol. 109. – P. 211–239.

165 Rusu M., Gasiorowski J., Wiesner S., Meyer N., Heuken M., Fostiropoulos K., Lux-Steiner M.C. Fine tailored interpenetrating donor-acceptor morphology by OVPD for organic solar cells // *Thin Solid Films.* – 2008. – Vol. 516, – № 20. – P. 7160–7166.

166 Yang F., Shtein M., Forrest S.R. Morphology control and material mixing by high-temperature organic vapor-phase deposition and its application to thin-film solar cells // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98, – № 1. – P. 1–11.

167 Sree Harsha K.S. Principles of Vapor Deposition of Thin Films // *Principles of Vapor Deposition of Thin Films.* – 2006. – 1176 p.

168 Liao M.S., Scheiner S. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg // *J. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 114, – № 22. – P. 9780–9791.

169 El-Nahass M.M., Bahabri F., Al-Harbi R. Optical properties of copper phthalocyanine (CuPc) thin films, Egypt // *J. Sol.* – 2001. – Vol. 24, – № 2. – P. 307–321.

170 Hammond R.B., Roberts K.J., Docherty R., Edmondson M., Gairns R. X-form metal-free phthalocyanine: Crystal structure determination using a combination of high-resolution x-ray powder diffraction and molecular modelling techniques // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 1996. – Vol. 8. – P. 1527–1528.

171 Zhang X., Tong J., Ruan L., Yao X., Zhou L., Tian F., Qin G. Interface hybridization and spin filter effect in metal-free phthalocyanine spin valves // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 22, – № 20. – P. 11663–11670.

172 Wang H., Mauthoor S., Din S., Gardener J.A., Chang R., Warner M., Aeppli G., McComb D.W., Ryan M.P., Wu W., Fisher A.J., Stoneham M., Heutz S. Ultralong copper phthalocyanine nanowires with new crystal structure and broad optical absorption // *ACS Nano.* – 2010. – Vol. 4, – № 7. – P. 3921–3926.

173 Ballirano P., Caminiti R., Ercolani C., Maras A., Orrù M.A. X-ray powder diffraction structure reinvestigation of the α and β forms of cobalt phthalocyanine and kinetics of the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120, – № 49. – P. 12798–12807.

174 Miller C.W., Sharoni A., Liu G., Colesniuc C.N., Fruhberger B., Schuller I.K. Quantitative structural analysis of organic thin films: An x-ray diffraction study // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2005. – Vol. 72, – № 10. – P. 1–6.

175 Zou T., Wang X., Ju H., Zhao L., Guo T., Wu W., Wang H. Controllable

molecular packing motif and overlap type in organic nanomaterials for advanced optical properties // *Crystals*. – 2018. – Vol. 8, – № 1. – P. 1–12.

176 Guo T., Zou T., Shi P., Song Y., Wu M., Xiao F., Zhang J., Wu W., Wang H. A new polymorph of zinc-phthalocyanine and its optical properties // *J. Cryst. Growth*. – 2020. – Vol. 546. – P. 1–11.

177 Baba S., Suzuki A., Oku T. Electronic structures and magnetic/optical properties of metal phthalocyanine complexes // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – Vol. 1709. – P. 1–9.

178 Nalwa H.S. The effect of central metal atom on the electrical properties of phthalocyanine macromolecule // *J. Electron. Mater.* – 1988. – Vol. 17, – № 4. – P. 291–295.

179 Vannikov A. V., Grishina A.D., Gorbunova Y.G., Zolotarevskii V.I., Krivenko T. V., Laryushkin A.S., Lapkina L.A., Savel'ev V. V., Tsivadze A.Y. Influence of heavy central atom on photoelectric, nonlinear optical, and photorefractive properties of metal phthalocyanines // *High Energy Chem.* – 2015. – Vol. 49, – № 1. – P. 36–43.

180 Aimukhanov A., Zeinidenov A., Zavgorodniy A. Influence of system dimension on the generation and charge carrier transfer in copper phthalocyanine nanostructures // *J. Photonics Energy. International Society for Optics and Photonics*, – 2020. – Vol. 10, – № 01. – P. 1–8.

181 Aimukhanov A.K., Zeinidenov A.K., Ilyassov B.R., Zavgorodniy A. V., Pazyl B.M. The research of photo-electrophysical properties of cobalt phthalocyanine film // *Eurasian Phys. Tech. J.* – 2019. – Vol. 16, – № 2. – P. 16–20.

182 Zavgorodniy A.V., Akhatova Z.Z. Photoelectric characteristics of solid phthalocyanine copper film // VIII международная конференция по фотонике и информационной оптике Сборник научных трудов. М. НИЯУ МИФИ. – 2019. – С. 603–604.

183 Yang H., Song Q., Lu Z., Guo C., Gong C., Hu W., Li C.M. Electrochemically polymerized nanostructured poly(3,4- ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) buffer layer for a high performance polymer solar cell // *Energy Environ. Sci.* – 2010. – Vol. 3, – № 10. – P. 1580–1586.

184 Aimukhanov A., Zeinidenov A., Zavgorodniy A. Influence of the size effect on the generation and transport of charge carriers of phthalocyanines // *Opt. Mater. (Amst). Elsevier B.V.*, – 2021. – Vol. 116. – P. 1–6.

185 Завгородний А.В., Аймуханов А.К., Зейниденов А.К., Ильясов Б.Р. Оптические и электрофизические свойства наноструктур фталоцианина // «Духовное наследие великого Абая» к 175-летию Абая Кунанбаева Труды международной научно-практической конференции «Ауэзовские чтения – 18». – Шымкент. – 2020. – С. 82–85.

186 Bässler H., Köhler A. Charge transport in organic semiconductors // *Top. Curr. Chem.* – 2012. – Vol. 312. – P. 1–65.

187 Chen L., Lei Y., Zhang Q., Xiong Z. Negative magnetoconductance effects

in amorphous copper phthalocyanine thin film: Trap-assisted bipolaron formation // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – Vol. 3, – № 46. – P. 12056–12060.

188 Wagemans W., Koopmans B. Spin transport and magnetoresistance in organic semiconductors // *Phys. Status Solidi Basic Res.* – 2011. – Vol. 248, – № 5. – P. 1029–1041.

189 Bobbert P.A., Nguyen T.D., Van Oost F.W.A., Koopmans B., Wohlgenannt M. Bipolaron mechanism for organic magnetoresistance // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 99, – № 21. – P. 1–4.

190 Zavgorodniy A., Aimukhanov A., Zeinidenov A., Vavilova G. The influence of the magnetic field on the current-voltage characteristics of cupc nanowires // *Materials Science Forum.* – 2019. – Vol. 970. – P. 75–81.

191 Zavgorodniy A. V., Aimukhanov A.K., Zeinidenov A.K., Ayubekova A.Y. The influence of the magnetic field on the current-voltage characteristics of CuPC nanostructures // *Eurasian Phys. Tech. J.* – 2019. – Vol. 16, – № 1. – P. 54–61.

192 Zavgorodniy A.V., Aimukhanov A.K., Zeinidenov A.K., Akhatova Z.Z. Study of the effect of an external magnetic field on the photoelectric properties of a copper phthalocyanine film // *Bull. Karaganda Univ. “Physics” Ser.* – 2019. – Vol. 93, – № 1. – P. 18–25.

193 Zavgorodniy A.V. Effect of the magnetic field on the current-voltage characteristics of copper phthalocyanine nanowires // 18th IUPAC Int. Symp. Macromol. Complexes B. Abstr. (Russia, Moscow, June 10-13, 2019). - М Издательство Проспект. – 2019. – С. 145–146.

194 Vanlaeke P., Swinnen A., Haeldermans I., Vanhoyland G., Aernouts T., Cheyns D., Deibel C., D’Haen J., Heremans P., Poortmans J., Manca J. V. P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2006. – Vol. 90, – № 14. – P. 2150–2158.

195 Hugger S., Thomann R., Heinzl T., Thurn-Albrecht T. Semicrystalline morphology in thin films of poly(3-hexylthiophene) // *Colloid Polym. Sci.* – 2004. – Vol. 282, – № 8. – P. 932–938.

196 Motaung D.E., Malgas G.F., Nkosi S.S., Mhlongo G.H., Mwakikunga B.W., Malwela T., Arendse C.J., Muller T.F.G., Cummings F.R. Comparative study: The effect of annealing conditions on the properties of P3HT:PCBM blends // *J. Mater. Sci.* – 2013. – Vol. 48, – № 4. – P. 1763–1778.

197 Aimukhanov A.K., Zeinidenov A.K., Zavgorodniy A. V, Kopylova T.N., Gadirov R.M. Effect of Copper Phthalocyanin Nanostructures on the Photovoltaic Characteristics of a Polymer Solar Cell // *Russ. Phys. J.* – 2020. – Vol. 63, – № 1. – P. 79–85.

198 Aimukhanov A.K., Ilyassov B.R., Zeinidenov A.K., Zavgorodniy A. V. The effect of CuPc nanostructures on the photo and electrophysical characteristics of the active layer P3HT/PCBM // *Eurasian J. Phys. Funct. Mater.* – 2019. – Vol. 3, – № 4. – P. 339–

347.

199 Завгородний А.В., Рожкова К.С., Келгали Г.К. Исследование фотоэлектрических характеристик активного слоя РЗНТ/РСВМ при добавлении наноструктур фталоцианина меди. // «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент» Материалы 11-й Международной научной конференции. – Караганда. – 2019. – С. 163–167.

200 Завгородний А.В., Аймуханов А.К., Келгали Г.К., Омирзакова А.А. Исследование фотовольтаических характеристик композитной ячейки на основе РЗНТ:РСВМ:СОРС // «Аль-Фараби в современном казахстанском контексте», посвященной 1150-летию Абу Насра аль-Фараби Материалы международной научно-практической конференции. – Караганда. – 2020. – С. 154–158.

201 He B., Yang B., Kolaczowski M.A., Anderson C.A., Klivansky L.M., Chen T.L., Brady M.A., Liu Y. Molecular Engineering for Large Open-Circuit Voltage and Low Energy Loss in Around 10% Non-fullerene Organic Photovoltaics // ACS Energy Lett. – 2018. – Vol. 3, – № 4. – P. 1028–1035.

202 Amargós-Reyes O., Maldonado J.L., Romero-Borja D., Barreiro-Argüelles D., Caballero-Quintana I., Barbosa-García O., Gaspar J.A. Organic photovoltaic cell analysis through quantum efficiency and scanning tunneling microscopy of the donor/blend as an active film // J. Mater. Sci. – 2019. – Vol. 54, – № 3. – P. 2427–2445.

203 Hoefler S.F., Rath T., Pastukhova N., Pavlica E., Scheunemann D., Wilken S., Kunert B., Resel R., Hobisch M., Xiao S., Bratina G., Trimmel G. The effect of polymer molecular weight on the performance of PTB7-Th:O-IDTBR non-fullerene organic solar cells // J. Mater. Chem. A. – 2018. – Vol. 6, – № 20. – P. 9506–9516.

204 Bi P., Zheng F., Yang X., Niu M., Feng L., Qin W., Hao X. Dual Förster resonance energy transfer effects in non-fullerene ternary organic solar cells with the third component embedded in the donor and acceptor // J. Mater. Chem. A. – 2017. – Vol. 5, – № 24. – P. 12120–12130.

205 Ellison D.J., Kim J.Y., Stevens D.M., Frisbie C.D. Determination of quasi-fermi levels across illuminated organic donor/acceptor heterojunctions by kelvin probe force microscopy // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – Vol. 133, – № 35. – P. 13802–13805.

206 Zeinidenov A.K., Aimukhanov A.K., Kambar D.S., Ilyassov B.R., Zavgorodniy A. V. Effects of phthalocyanine nanostructure on photovoltaic performance of its polymer composite thin films // Mater. Chem. Phys. Elsevier, – 2021. – Vol. 267. – P. 1–8.

207 Yin H., Cheung S.H., Ngai J.H.L., Ho C.H.Y., Chiu K.L., Hao X., Li H.W., Cheng Y., Tsang S.W., So S.K. Thick-Film High-Performance Bulk-Heterojunction Solar Cells Retaining 90% PCEs of the Optimized Thin Film Cells // Adv. Electron. Mater. – 2017. – Vol. 3, – № 4. – P. 1–9.

208 Zang H., Ivanov I.N., Hu B. Magnetic studies of photovoltaic processes in organic solar cells // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. – 2010. – Vol. 16, – № 6. – P. 1801–1806.

209 Xu Z., Zang H., Hu B. Solar energy-conversion processes in organic solar cells // Jom. – 2008. – Vol. 60, – № 9. – P. 49–53.

210 Завгородний А.В., Аймуханов А.К., Ильясов Б.Р., Зейниденов А.К. Влияние магнитного поля на ВАХ объемного гетероперехода полимерного солнечного элемента // IX международная конференция по фотонике и информационной оптике Сборник научных трудов. М. НИЯУ МИФИ. – 2020. – С. 563–564.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список опубликованных статей по теме диссертации

- 1 Zeinidenov A.K., Aimukhanov A.K., Kambar D.S., Ilyassov B.R., Zavgorodniy A. V. Effects of phthalocyanine nanostructure on photovoltaic performance of its polymer composite thin films // Mater. Chem. Phys. Elsevier, – 2021. – Vol. 267. – P. 1–8. **(IF – 3.4, Q2)**.
- 2 Aimukhanov A., Zeinidenov A., Zavgorodniy A. Influence of the size effect on the generation and transport of charge carriers of phthalocyanines // Opt. Mater. (Amst). Elsevier B.V., – 2021. – Vol. 116. – P. 1–6. **(IF – 2.7, Q2)**.
- 3 Aimukhanov A., Zeinidenov A., Zavgorodniy A. Influence of system dimension on the generation and charge carrier transfer in copper phthalocyanine nanostructures // J. Photonics Energy. International Society for Optics and Photonics, – 2020. – Vol. 10, – № 01. – P. 1–8. **(IF – 1.5, Q3)**.
- 4 Aimukhanov A.K., Zeinidenov A.K., Zavgorodniy A. V, Kopylova T.N., Gadirov R.M. Effect of Copper Phthalocyanin Nanostructures on the Photovoltaic Characteristics of a Polymer Solar Cell // Russ. Phys. J. – 2020. – Vol. 63, – № 1. – P. 79–85. **(IF – 0.6, Q4)**.
- 5 Zavgorodniy A., Aimukhanov A., Zeinidenov A., Vavilova G. The influence of the magnetic field on the current-voltage characteristics of cupc nanowires // Materials Science Forum. – 2019. – Vol. 970. – P. 75–81. **(CiteScore – 0.33, SJR – 0.173, 20%)**
- 6 Zavgorodniy A.V., Aimukhanov A.K., Zeinidenov A.K., Akhatova Z.Z. Study of the effect of an external magnetic field on the photoelectric properties of a copper phthalocyanine film // Bull. Karaganda Univ. “Physics” Ser. – 2019. – Vol. 93, – № 1. – P. 18–25.
- 7 Zavgorodniy A. V., Aimukhanov A.K., Zeinidenov A.K., Ayubekova A.Y. The influence of the magnetic field on the current-voltage characteristics of CuPC nanostructures // Eurasian Phys. Tech. J. – 2019. – Vol. 16, – № 1. – P. 54–61.
- 8 Aimukhanov A.K., Ilyassov B.R., Zeinidenov A.K., Zavgorodniy A. V. The effect of CuPc nanostructures on the photo and electrophysical characteristics of the active layer P3HT/PCBM // Eurasian J. Phys. Funct. Mater. – 2019. – Vol. 3, – № 4. – P. 339–347.
- 9 Aimukhanov A.K., Zeinidenov A.K., Ilyassov B.R., Zavgorodniy A. V., Pazyl B.M. The research of photo-electrophysical properties of cobalt phthalocyanine film // Eurasian Phys. Tech. J. – 2019. – Vol. 16, – № 2. – P. 16–20.
- 10 Zavgorodniy A.V., Akhatova Z.Z. Photoelectric characteristics of solid phthalocyanine copper film // VIII международная конференция по фотонике и информационной оптике Сборник научных трудов. М. НИЯУ МИФИ. – 2019. – С. 603–604.

11 Zavgorodniy A.V. Effect of the magnetic field on the current-voltage characteristics of copper phthalocyanine nanowires // 18th IUPAC Int. Symp. Macromol. Complexes B. Abstr. (Russia, Moscow, June 10-13, 2019). - М Издательство Проспект. – 2019. – С. 145–146.

12 Завгородний А.В., Рожкова К.С., Келгали Г.К. Исследование фотоэлектрических характеристик активного слоя РЗНТ/РСВМ при добавлении наноструктур фталоцианина меди. // «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент» Материалы 11-й Международной научной конференции. – Караганда. – 2019. – С. 163–167.

13 Завгородний А.В., Аймуханов А.К., Ильясов Б.Р., Зейниденов А.К. Влияние магнитного поля на ВАХ объемного гетероперехода полимерного солнечного элемента // IX международная конференция по фотонике и информационной оптике Сборник научных трудов. М. НИЯУ МИФИ. – 2020. – С. 563–564.

14 Завгородний А.В., Аймуханов А.К., Зейниденов А.К., Ильясов Б.Р. Оптические и электрофизические свойства наноструктур фталоцианина // «Духовное наследие великого Абая» к 175-летию Абая Кунанбаева Труды международной научно-практической конференции «Ауэзовские чтения – 18». – Шымкент. – 2020. – С. 82–85.

15 Завгородний А.В., Аймуханов А.К., Келгали Г.К., Омирзакова А.А. Исследование фотовольтаических характеристик композитной ячейки на основе РЗНТ:РСВМ:СОРС // «Аль-Фараби в современном казахстанском контексте», посвященной 1150-летию Абу Насра аль-Фараби Материалы международной научно-практической конференции. – Караганда. – 2020. – С. 154–158.