МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

САРАНИН ДАНИЛА СЕРГЕЕВИЧ

ГОРИЗОНТАЛЬНЫЙ ИОННЫЙ ЗАТВОР ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Специальность:
05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
к.ф.-м.н.
Диденко С.И.

Москва, 2020

ВВЕДЕНИЕ 4
Глава I. Аналитический обзор литературы 12
1.1 Ионные жидкости для применения в полупроводниковой электронике и приборостроения 12
1.2 Применение методов аккумуляции в ДЭС к тонкопленочным полупроводниковым структурам 24
1.3 Изменение свойств полупроводников при электрохимическом легировании в двухэлектродной ячейке 34
1.4 Особенности легирования УНТ в электролитах и комплексах 36
1.5 Особенности легирование фуллеренов в электролитах и ионных жидкостях 39
1.6 Состояние развития перовскитных солнечных элементов 40
1.7 Органические солнечные элементы с УНТ электродами 50
Выводы по литературному обзору и постановка задач исследования 58
ГЛАВА II. Методики исследований, описание свойств материалов и структур устройств 61
2.1 Свойства УНТ используемых в работе 61
2.2 Свойства ионной жидкости используемой в работе 64
2.3 Материалы для перовскитных и органических солнечных элементов 65
2.4 Методика измерений выходных характеристик солнечных элементов и оптических свойств отдельных слоев 66
2.6 Изготовление структур перовскитных солнечных элементов 67
2.7 Изготовление органических солнечных элементов 71
2.8 Ламинация УНТ электродов 74
Глава III. Исследования режимов работы ионного затвора со структурами УНТ 75
3.1 Изменения поверхностного сопротивления в режимах аккумуляции ДЭС ионного затвора. 76
ГЛАВА IV. Интеграция ионного затвора в p-i-n перовскитный солнечный элемент 84
4.1 Концепция тройного интерфейса взаимодействия с ДЭС при аккумуляции n-типа на катоде для pin ПСЭ 84
4.2 Структура УНТ/органический полупроводник n-типа с интегрированным ионным затвором 87
4.3 Влияние режимов аккумуляции ионного затора на выходные характеристики ПСЭ 94
Глава V. Интеграция ионного затвора в органические солнечные элементы 104
5.1 Разработка диодных структур для легирования органических полупроводников в ДЭС 104
5.2 Изменение оптических характеристик органических полупроводников при легировании в ДЭС 111
5.3 Интеграция ионного затвора в структуры органических солнечных элементов 115
5.4 Органические солнечные элементы с донором PTB7 и интегрированным ионным затвором 116
5.5 Органические солнечные элементы с донором P3HT и интегрированным ионным затвором 120

Введение дополнительного электрон транспортного слоя C60 для солнечных элементов PTB7:PCBM с ионным затвором 122
5.6 Тандемный органический солнечный элемента с ионным затвором 129
Выводы к разделу 149
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 151
Список литературных источников 153

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Недорогие, чистые и возобновляемые источники энергии необходимы для человечества в условиях сокращения полезных ископаемых и перехода от топливной энергетики к альтернативным источникам. Флагманом сегмента альтернативной энергетики является солнечная энергетика, ежегодный прирост установленной мощности солнечных панелей составляет порядки гигаватт и имеет экспоненциальный характер. Несмотря на тот факт, что практически все коммерчески доступные солнечные панели представлены кремниевой подложечной технологией (поликристаллической, монокристаллической, гетероструктурами) и тонкопленочными неорганическими структурами CIGS, CdTe, большое внимание ученых привлекает технология гибридных фотопреобразователей на основе полимерных и метало-органических перовскитных полупроводников.

Главным преимуществом гибридных полупроводников нового поколения для фотовольтаики является технологическая возможность нанесения жидкостными методами печати, интеграция производственного процесса в формат рулонного нанесения[1]. Органическая фотовольтаика на данном этапе развития достигла показателей КПД более 12 %[2] благодаря прогрессу в разработке стабильных фотопоглощающих донорных полимеров с низким положением высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО). Но наиболее многообещающей технологией печатных тонкопленочных фотопреобразователелей являются солнечные элементы на основе органо-неорганических гибридных перовскитов. Менее чем за 10 лет, коэффициент полезного действия (КПД) солнечных элементов вырос до показателя 23.3 %[2], благодаря уникальным полупроводниковым свойствам – большим длинам пробега носителей заряда (порядка 1 мкм)[3], низким темпам поверхностной рекомбинации[4], высокой подвижности электронов и дырок для микрокристаллического материала (более 10 $см^2/В*с$)[5] и сильному оптическому поглощению в видимом диапазоне солнечного спектра[6].

Стоит отметить, что методы жидкостного нанесения и печати применяются для транспортных и фотоактивных слоев. В подавляющем большинстве случаев непрозрачный (задний) металлический электрод наносится методом термо-резистивного напыления в вакууме, магнетронное напыление на данном этапе развития технологии не может применяться из-за высокой энергии осаждаемых ионов, негативно влияющих на органические и металлоорганические полупроводниковые структуры. Более того, в ряде

работ и обзоров описаны процессы деградации гетепереходов при диффузии металлов[7]–[9] вглубь объёма устройств (для наиболее используемых материалов- Au, Ag, Al). Поэтому особое внимание исследователей в последнее время было уделено углеродным соединениям, формирующим стабильный интерфейс и переход с транспортными слоями для использования в качестве электрода с применением безвакуумных процессов нанесения – печати и ламинации. Углеродные нанотрубки в различных модификациях (многостенные и одностенные) являются одним из наиболее перспективных материалов, который дает ряд преимуществ, таких как возможность сухой ламинации из леса, полную адгезию, отсутствие термической пост обработки. Сообщается о КПД > 15% для устройств n-i-p конфигурации при использовании УНТ электродов[10]. Однако, для успешного применения УНТ необходимо использовать сильно легированные органические транспортные слои, в которых легирующие примеси являются источником нестабильности [11] или тонкие термические испаренные оксидные слои для выравнивания положения работы выхода УНТ. Существует ряд факторов, не позволяющих использовать УНТ в качестве полноценной замены металлическим электродам: 1) глубокое положение работы выхода УНТ (-5.0 - -4.7 эВ) не позволяет их эффективно использовать в качестве катода для органических солнечных элементов, так как не обеспечивается встроенное поле, вызванное разностью работ выхода с прозрачным электродом ITO (Wf=-4.7 эВ); 2) не обеспечивается омичность перехода у электронно транспортных органических полупроводников (положение зоны проводимости (или НСМО) ~ - 3.9 эВ - -4.2 эВ) с УНТ; 3) большое поверхностное сопротивление УНТ ~ десятков Ом/кв не позволяет обеспечивать низкое контактное сопротивление в солнечном элементе по сравнению с металлическими электродами.

В контексте решения озвученных проблем для солнечных элементов с электродом из углеродных нанотрубок в настоящее время совершенно не изучен подход, широко применяющийся для структур органических полевых транзисторов – использования ионного затвора. Ионный затвор, представляющий слой ионной жидкости (фактически расплав соли при комнатной температуре) позволяет формировать двойной электрический слой в зависимости от полярности приложенного смещения на контактные обкладки, при этом соответственно возможно перестраивание электростатических режимов аккумуляции/обеднения. Важными преимуществами использования ионного затвора являются возможности жидкостного нанесения при комнатной температуре и низкие напряжения необходимые для выстраивания двойного электрического слоя (диапазон не превышает рамки ±3 В). Поэтому интеграция ионного затвора в структуру солнечного элемента потенциально может решить ряд проблем использования УНТ катода для

органических и перовскитных солнечных элементов при аккумуляции n-типа для снижения работы выхода УНТ и повышения положения уровня Ферми собственных органических полупроводников для формирования омического контакта с электродом.

В этой связи разработка методов легирования и изменения работы выхода углеродных нанотрубок для использования в качестве катода p-i-n архитектур солнечных элементов требует изучения новых подходов и детального анализа физики работы структур.

Цель работы

Разработка новой архитектуры p-i-n солнечных элементов с горизонтальным ионным затвором для повышения КПД устройств с катодом из углеродных нанотрубок без использования вакуумных процессов нанесения электродов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи

1. Разработка архитектуры горизонтального ионного затвора для электростатического легирования в двойном электрическом слое ионной жидкости DEME-BF4.
2. Определение режимов легирования слоев углеродных нанотрубок в двойном электрическом слое ионного затвора для снижения поверхностного сопротивления.
3. Выявление особенностей электростатического индуцирования заряда и изменения оптоэлектронных характеристик структур диодов Шоттки органический полупроводник/углеродные нанотрубки с ионного затвором в режиме аккумуляции n-типа.
4. Исследование влияния режимов работы ионного затвора на выходные характеристики различных конфигураций p-i-n перовскитного солнечного элемента с электронно транспортного слоем на основе фуллеренов.
5. Исследование влияния режимов работы ионного затвора на выходные характеристики различных конфигураций p-i-n органических солнечных элементов с фото поглощающими полимерами разных типов.
6. Изучение режимов работы перестраиваемого перехода n-транспортный слой/ УНТ катод для органического тандемного солнечного элемента с общим ионным затвором.

Объекты и методы исследования:

В качестве объектов исследования выбраны солнечные элементы p-i-n структур для интеграции ионного затвора. Предложенная новая архитектура устройства позволяет существенно повысить КПД солнечных элементов с углеродным электродом, нанесенным без применения вакуумных процессов за счёт снижения потенциальных барьеров и поверхностного сопротивления в двойном электрическом слое. Для солнечных элементов использовались органические гетеропереходы полимеров p-типа P3HT, PTB7 с мало молекулярными фуллеренами n-типа $PC_{60}BM$,C_{60}; планарные структуры первоскитных солнечных элементов с фотоактивным слоем $CH_3NH_3PbI_3$ и электронно-транспортными материалами C60, C70, $PC_{60}BM$. Горизонтальный ионный затвор представлял собой слои углеродных нанотрубок (в многостенных и одностенных модификациях), нанесенные методом сухой ламинации с жидким слоем ионной жидкости DEME- BF_4. Выбор материалов и структур обусловлен походящими свойствами для разработки высокоэффективных солнечных элементов третьего поколения. Полимерные и металлоорганические полупроводники (P3HT, PTB7, $PC_{60}BM$, $CH_3NH_3PbI_3$) наносились методом центрифугирования (спин-коатингом), маломолекулярные слои органических полупроводников n-типа термическим испарением, углеродные нанотрубки прямым сухим переносом или вытягиванием из леса, затвор из ионной жидкости наносился смачиванием слоев УНТ с фиксированным объемом заполнения. Режимы аккумуляции и обеднения на ионном затворе достигались при подаче смещения потенциала разной полярности на обкладки затвора из углеродных нанотрубок (рабочий электрод, совмещенный с катодом устройства и контр-электрод). Процессы выстраивания двойного электрического слоя для индуцирования зарядов на электроде и транспортных слоях устройств фиксировались во временных промежутках на предмет зарядки/разрядки измерениями тока между рабочим и контр - электродом ионного затвора. Изменения оптоэлектронных характеристик (оптического поглощения) органических полупроводников в режимах электростатического легирования p- и n- типа измерялись в видимом диапазоне. Выходные характеристики устройств всех разработанных конфигураций измерялись при стандартных условиях: спектр света 1.5 AM G, мощность падающего излучения 100 мВт/см^2. Изменения спектров квантовой эффективности в разных режимах работы ионного затвора измерялись в видимом диапазоне солнечного спектра. Работа разработанного горизонтального затвора основана на выстраивании двойного электрического слоя ионной жидкости при приложении разности потенциалов на рабочий и контр- электроды. Изменения выходных характеристик солнечных элементов при работе ионного затвора связаны с процессами

поляризации и индуцирования носителей заряда противоположных знаков на тройном интерфейсе транспортный слой фотопреобразователя/углеродные нанотрубки/ионная жидкость DEME-BF_4. Использование мульти-интерфейса фотопреобразователя с интегрированным ионным затвором в различных режимах позволяет осуществлять электростатическое легирования транспортного слоя и регулировку работы выхода электрода.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечена проведением исследований, основанных на новых подходах к разработке архитектур солнечных элементов, и использованием современных взаимодополняющих методов анализа и статистической обработки.

Основные положения, выносимые на защиту

— Методы снижения поверхностного сопротивления электрода из углеродных нанотрубок при легировании в двойном электрическом слое ионного затвора;

— Усиление выпрямляющих свойств гетеропереходов УНТ/органический полупроводник на основе фуллеренов в режимах аккумуляции на ионном затворе;

— Новая архитектура перовскитных солнечных элементов p-i-n конфигурации с интегрированным горизонтальным ионным затвором;

— Повышение КПД перовскитных солнечных элементов при работе интегрированного ионного затвора в режиме аккумуляции n-типа на УНТ электроде;

— Повышение КПД органических солнечных элементов при работе интегрированного ионного затвора в режиме аккумуляции n-типа на УНТ электроде;

— Новая архитектура тандемного органического солнечного элемента с общим горизонтальным ионным затвором.

Научная новизна работы

— Установлено влияние процесса электростатической аккумуляции зарядов в двойном электрическом слое ионной жидкости DEME – BF_4 на поверхностное сопротивление слоев углеродных нанотрубок (одностенных и многостенных). Максимальное снижение поверхностного сопротивления происходит при приложении разности потенциалов в диапазоне ±2 В к рабочему и контр- электроду, в результате чего поверхностное

сопротивление многостенных нанотрубок снижается на более чем 280 %, одностенных нанотрубок более чем на 150 %.

— Определена временная динамика процессов зарядки/разрядки ионного затвора с обкладками из углеродных нанотрубок.

— Для структур (контакт Шоттки) УНТ/ фотопоглощающие полимеры p-типа (P3HT, PTB7) и УНТ/органический полупроводник n-типа (PC60BM; C60, C70) с горизонтальным ионным затвором выявлен переход в вольтамперной характеристике от линейной зависимости к выпрямляющей при напряжении на контр- электроде (затворе) $U_з$ >1.25 В.

— Разработан инвертированный перовскитный ($CH_3NH_3PbI_3$) солнечный элемент с интегрированным ионным затвором и толстым слоем (200-300 нм) собственного электронно-транспортного слоя C60/C70 и электродом на основе УНТ. КПД солнечного элементы был увеличен с 2.2 % до >11 % за счет использования режимов аккумуляции n-типа на интегрированном ионном затворе при повышении Uз до 2,0 В. Была определена зависимость изменения величин выходных характеристик СЭ (КПД, V_{xx}, $J_{кз}$ и ФЗ) к типу и толщине электронно-транспортного материала для органических полупроводников C60 и C70.

— Для органических солнечных элементов с фотопоглощающими полимерами p-типа P3HT, PTB7 и электродом из УНТ показан рост Uxx от 0 В до 0.69 В, а также Jкз ;Фактора заполнения и КПД с увеличением напряжения на ионном затворе в диапазоне Uз = +0…2В. Выявленная зависимость указывает на рост напряженности внутреннего электрического поля в устройстве, вызванный снижением работы выхода электрона с УНТ на величину порядка 0.4 эВ при электростатическом легировании в режиме аккумуляции носителей заряда при смещении Uз = +0…2В. Для солнечных элементов с фотопоглощающими полимерами p-типа P3HT, PTB7, определено оптимальное напряжение на затворе для достижения пиковых выходных характеристик.

— Разработана архитектура и исследованы выходные характеристики органического тандемного солнечного элемента с общим ионным затвором на основе фотопоглощающих полимеров p-типа P3HT и PTB7.

Практическое значение полученных результатов:

— Разработан процесс изготовления перовскитных и органических солнечных элементов без применения вакуумных процессов для нанесения электродов;

— Разработана архитектура перестраиваемых устройств с интегрированным ионным затвором, работающих в режимах аккумуляции для повышения КПД органических (>4.5

%), перовскитных (>11.2 %) и тандемных (>2.4 %) солнечных элементов с электродом из углеродных нанотрубок.

— Определены оптимальные режимы работы p-i-n органических солнечных элементов при смещении потенциала на затворе с ростом выходных характеристик Uxx, Jкз, ФЗ, КПД, сопровождающиеся изменением вида вольтамперной характеристики от линейной до выпрямляющей.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором на кафедре Полупроводниковой электроники и физики полупроводников, лаборатории Перспективной солнечной энергетики, НОЦ «Энергоэффективность» НИТУ «МИСиС», а также в институте Нанотек Университета Техаса в Далласе (США). Личный вклад автора в настоящую работу состоит в постановке целей и задач, разработке методики подготовки экспериментальных образцов, проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов.

Апробация работы

Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на международной технического конференции в г. Марсель (Франция) «PVTC – Photovoltaic Technical Conference 2016», VIII конференции международного общества оптики и фотоники «SPIE Nanotechnology» в г. Барселона (Испания), международной конференции «3rd International Conference on Organic and Inorganic Chemistry» в г. Чикаго (США).

По теме диссертации опубликовано 9 статей и тезисов 3 докладов.

Тезисы конференций:

[1] A.A. Zakhidov, R. Haroldson, D. Saranin, P. Martinez, A. Ishteev, Carbon nanotube charge collectors for nanoimprinted hybrid perovskite photovoltaics (Conference Presentation), in: I.M. Tiginyanu (Ed.), International Society for Optics and Photonics, 2017: p. 102480M. doi:10.1117/12.2267057.

[2] D. Saranin, A.S. Chernykh, S. Yurchuk, O. Rabinovich, S. Didenko, M. Orlova, A. Panichkin, D. Kuznetsov, I. Borzykh, Perovskite solar cell efficiency improvements: New

device simulation, in: Proc. Int. Conf. Numer. Simul. Optoelectron. Devices, NUSOD, IEEE Computer Society, 2018: pp. 75–76. doi:10.1109/NUSOD.2018.8570236.

[3] Semitransparent perovskite solar cell with increased stability of top laminated carbon nanotube composite, (n.d.). https://www.longdom.org/proceedings/semitransparent-perovskite-solar-cell-with-increased-stability-of-top-laminated-carbon-nanotube-composite-37701.html (accessed March 26, 2020).

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка используемых источников из 175 наименований, изложена на 163 страницах, включая 139 рисунков и 15 таблиц.

Глава I. Аналитический обзор литературы

1.1 Ионные жидкости для применения в полупроводниковой электронике и приборостроения

Ионные жидкости (ИЖ) определяются, как соединения, которые полностью состоят из ионов с температурой плавления ниже 100 °C. Это важное свойство делает данный класс веществ особенно интересным для применения в полупроводниковых и электрохимических приборах, по причине возможности использования воздействия электрического поля для изменения электрофизических свойств материала. Ионные жидкости и ионные гели используются в качестве потенциальной замены оксидным диэлектрикам и электролитам благодаря быстрой ионной подвижности и высокой электрической емкости. В большинстве случаев ионные жидкости состоят из азотсодержащих органические катионов и неорганических анионов с высокой ионной концентрацией (~10^{21} $см^{-3}$). Электростатическое взаимодействие между компонентными ионами является относительно слабым, поэтому ионные жидкости имеют высокую ионную проводимость. Типичные значения проводимости находятся в диапазоне от 1,0 мСм/см до 10,0 мСм/см [12], [13]. Сообщается о специальных составах ионных жидкостей с электропроводностью выше 20 мСм/см на основе катиона имидазола [14]. Обычно они делятся на четыре типа на основе их катионного сегмента: алкиламмоний-, диалкилимидазолий-, фосфоний, N-алкилпиридиния, схемы катионов стандартных ионных жидкостей, а также анионный ряд представлены на рисунке 1.

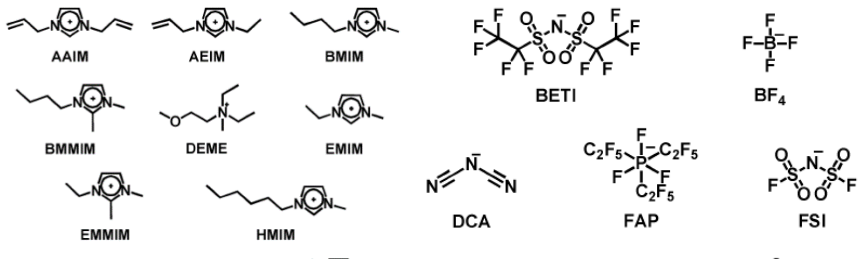


Рисунок 1 – Строение катионных и анионных составляющих ионных жидкостей

Возможности изменения физико-химических свойств путем модификации катиона или аниона в ионных жидкостях являются определяющими факторами для конкретного применения материалов в разных областях микроэлектроники. Общими физико-химическими свойствами ионных жидкостей, обуславливающих их уникальность применения в разных областях полупроводниковой электроники являются: жидкое

состояние при температурах ниже 100 °C; низкое давление пара (~100 пПа); способность растворять как органические, так и неорганические соединения для ввода примесей; высокая термостойкость (температуры разложения ~ 300–500 ˚C); высокая электропроводность (до 10 мСм /см); широкое окно электрохимической стабильности ~4,5-5 В (диапазон потенциала внешнего смещения); возможность анионирования с полупроводниковыми материалами (электрохимическая проводимость, проявление сорбционных свойств); проявление межионных взаимодействий (электростатическая поляризация); каталитическая активность; высокая электрическая емкость. Основная концепция применения ИЖ в электронике заключается в формировании структуры двойного электрического слоя при приложении электрического поля к материалу, находящемуся в состоянии расплава. Поэтому использование ИЖ в качестве перестраиваемой структуры мобильных заряженных частиц позволяет управлять такими эффектами, как фазовые переходы, электростатическое, электрохимическое легирование, переход в состояние сверхпроводимости.

История ионных жидкостей (и близкородственных солей расплава) имеет начало в 19 веке (первые сообщения приводятся даже в 1888 году на примере соединения антраценов[15]), хотя это чаще всего датируются 1914 годом в сообщении Пола Уолдена о этил аммоний нитрате, однако в то время использование расплавов соли при комнатной температуре было не востребовано по причине недостаточного развития полупроводниковой электроники в целом[16]. Применение электролитов в электронике можно проследить со времени изобретения первых транзисторов. В 1946 году Браттен и Джинли продемонстрировали конструкцию германиевого транзистора с вводом электролита[17] в над затворное пространство для контроля электрического протекания тока полупроводника. Однако далее группа ученых Шокли, Бардин и Браттен доработали транзисторы как полностью твердотельные устройства, и применение электролитов оказалось неактуальным. Расцвет разработок структур металл-изолятор-полупроводник для модуляции протекания тока в полевых транзисторах (MISFET) пришелся примерно на 1970е, в этот период была продемонстрирована работа Бергвельда по замене электрода затвора ПТ и погружения устройства в жидкость[18]. В такой конструкции устройства проводимость полупроводника изменяется ионами, адсорбированными в изолирующий слой полевого транзистора. Именно эту работу стоит отметить, как отправную точку для транзисторов с каналом проводимости чувствительных к ионам (ISFET). С тех пор полевые транзисторы начали использоваться в качестве ионных датчиков. Тарделла и Шазальвиль в 1985 году продемонстрировали пионерскую работу [19] по изучению влияния двойного электрического слоя на работу ПТ. Они использовали обезвоженные электролиты солей

перхлората тетрабутиламмония в ацетонитриле для аккумуляции высокой плотность носителей заряда до 10^{13} $см^{-2}$ и провели модуляцию проводимости кремния при изменении напряжения на затворе. Электролиты — это ионные проводники, но в электронном виде являются изоляторами. Движение катионов и анионов в электрическом поле может создавать сильное накопление электрических зарядов на переходах электролит/полупроводник или электролит/металл, в форме двойного электрического слоя (EDL или ДЭС), первоначально известного как слой Гельмгольца (как показано на рисунке 2).

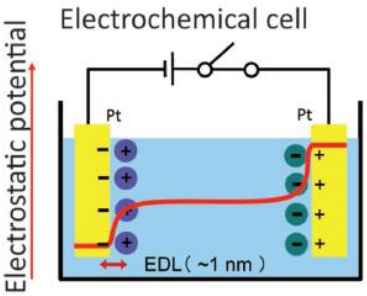


Рисунок 2 – Первая модель ДЭС предложенная Гельмгольцем

В модели, которая была предложена в 1853 году, ДЭС описывается как простая параллельная пластина конденсатора с предположением, что встречный заряд ионов образует вторую пластину конденсатора, с зарядом, противоположным первой обкладке. На границе раздела твердое тело-жидкость ДЭС может действовать как нано размерный конденсатор (рисунок 3). Этот конденсатор может обладать высоким значением емкости и создавать большие электрические поля на границе раздела.

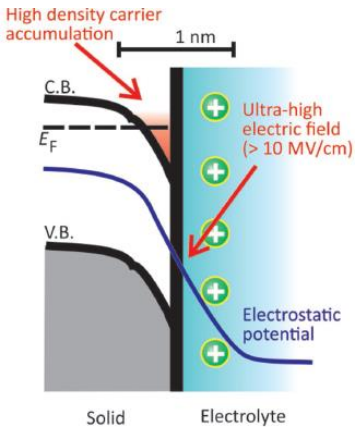


Рисунок 3 – Формирование конденсатора – ДЭС на границе полупроводник- электролит

Эффект аккумуляции носителей зарядов или формирования запирающих обедненных областей в полупроводниках на границе с ДЭС является основным принципиальным явлением обуславливающим применение ионных жидкостей и электролитов в устройствах электроники, где требуется повышение концентрации НЗ, изменение работы выхода электронов из электродов и инжекция НЗ высокой плотности. Для анализа физических процессов, сопутствующих функционированию ДЭС в контакте с полупроводниками далее будет рассмотрены принципы работы ионных затворов в устройствах, работающих на полевых эффектах.

1.1.1 Использование ионных жидкостей для аккумуляции носителей заряда в ДЭС

Среди различных потенциальных применений ионных жидкостей в данной работе было рассмотрено применение ИЖ в электрических и электрохимических устройствах. Для понимания функции использования материала в микроэлектронных устройствах, который является расплавом при комнатной температуре, были проанализированы приборы, работающие на эффектах в электрических полях. Ионные жидкости особенно перспективны в качестве затворных диэлектрических материалов для полевых транзисторов (FET), которые играют доминирующую роль в современных технологиях электроники и оптики. Химическое легирование, которое является традиционным методом для повышения концентрации носителей в твердотельных полупроводниках (Si; $A_{III}B_{V}$; $A_{II}B_{VI}$ и пр.) имеет ряд негативных факторов, таких как, использование вакуумных процессов, высоких температур активации легирующих примесей и высокие энергии взаимодействия при внедрении легирующих материалов. Поэтому использование таких методов ограничено для перспективных областей микроэлектроники на тонкопленочных гибридных полупроводниках – органических и перовскитных полупроводников. Применение методов аккумуляции носителей зарядов в электрических полях позволяет инжектировать носители заряда с высокой плотностью и изменять электрофизические параметры тонкопленочных структур полупроводников без применения традиционных вакуумных технологических процессов.

Выбор материала для диэлектрического затвора критически зависит от стоимости, долговечности, скорости работы, импеданса и крутизны вольтамперной характеристики для выбранного материала. Наиболее важным параметром для диэлектриков затвора является удельная емкость, которая определяет количество носителей, которые могут быть

индуцированы в полупроводниковых каналах полевого транзистора (ПТ) при заданном напряжении затвора.

Накопленный заряд Q в конденсаторе с параллельной пластиной может быть представлен уравнением 1:

$$Q = CV, \tag{1}$$

где С- емкость (Ф);
V- приложенное напряжение (В).

Ток исток-исток в насыщенной области полевого транзистора $I_{нас}^{3}$, выражается уравнением 2:

$$I_{\text{нас}}^{3} = \frac{\mu WC}{2L}(V_{\text{З}} - V_{\text{пор}})^{2}, \tag{2}$$

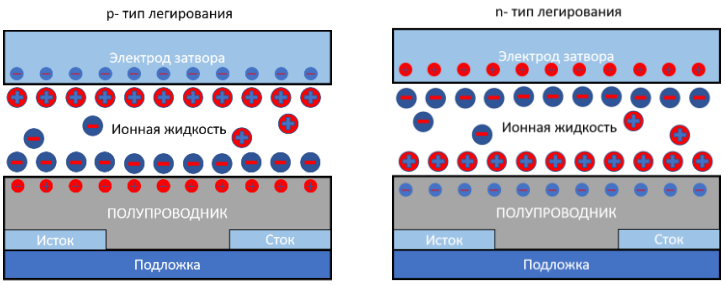
где С- емкость (Ф);
V- приложенное напряжение (В);
L- длина канала (м);
W - ширина канала (м);
μ - подвижность ($см^2$/(В*с));
$V_{З}$ – напряжение на затворе (В);
$V_{пор}$ – напряжение порога открытия канала (В);

Уравнения (1) и (2) показывают, что при наличии высокой емкости материала возможна аккумуляция носителей заряда с более высокой плотностью, так же, как и при низком токе включения и низком напряжении переключения. Емкость конденсатора с параллельными пластинами может быть также представлена уравнением 3:

$$\text{C} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d}, \tag{3}$$

где ε_0-диэлектрическая проницаемость в вакууме;
ε_r- относительная диэлектрическая проницаемость;
А- площадь пластин ($м^2$);
d – расстояние между электродами (м).

Хотя величины ε_r для ионных жидкостей составляют около 1-10, ионные жидкости могут обладать высокой емкостью порядка 10 мкФ*см-2 за счет образования двойных электрических слоев (ДЭС) на поверхностях полупроводников, которые состоят из пар дырок в полупроводнике и анионов в электролите и наоборот (см. рисунок 4).



(а) (б)

Рисунок 4 – Схематичное изображение работы ионного затвора в структуре полевого транзистора для аккумуляции p – типа (а) и n – типа (б)

С использованием ДЭС для управления затвором возможно достижение уровня инжекции с высокой плотностью носителей заряда, которая выше более чем на порядок по сравнению с классическим диэлектриком затвора SiO_2. Для примера слой SiO_2 толщиной 300 нм имеет емкость 10 нФ*см$^{-2}$, так что типичная плотность носителей зарядов, достигаемая в канале транзистора, будет находиться в районе величин ~10^{13} см$^{-2}$. Хотя, при этих значениях возможно в некоторой степени достижение модуляции проводимости полупроводников, но, все ещё недостаточно, чтобы вызвать резкие изменения в электронных и / или структурных свойствах материала, такие как сверхпроводимость и сегнетоэлектрические эффекты из-за диэлектрического пробоя диэлектриков затворов при больших напряжениях смещения. Использование методов формирования ДЭС в структуре затвора при приложении напряжения может решить эти задачи, поскольку возможно достижение уровня плотности инжекции ~10^{15} см$^{-2}$.

1.1.2 Физические процессы на переходе ДЭС ионной жидкости - полупроводник

В данном разделе будут описаны основные физические принципы взаимодействия ДЭС ионной жидкости в структуре затвора и твердотельных полупроводников. В научной литературе предложено сразу несколько моделей взаимодействия на интерфейсах. Модель Гельмгольца предполагает наличие ДЭС, образованного одним ионным слоем в электролите, адсорбированном на твердой поверхности и зарядов в полупроводнике, как это показано на рисунке 5 (а). Эта модель ДЭС – полупроводник может быть рассчитана математически и представлена в виде простого конденсатора. В модели Гуи - Чапмэна вводится дополнительная диффузионная составляющая ДЭС (рисунок 5 (б)), в которой электрический потенциал экспоненциально уменьшается с расстоянием от интерфейса к объему слоя ионной жидкости, но эта модель не позволяет оценивать процессы для высоко заряженных ДЭС. Для решения этой проблемы была предложена модель Гуи-Чепмена-

Штерна (схема 5 (в)); эта модель сочетает модели Гельмгольца и Гуи-Чепмена. В ней описывается формирование внутреннего слой Стерна (слой Гельмгольца) и внешнего диффузионного слоя (слой Гуи-Чепмена). Рисунок 5 (г) показывает многослойную модель для описания расплавленных солей. Эта модель предполагает больцмановское распределение вакансий на границе раздела, которое создает поляризацию из-за деформации ионных зарядов в многослойной структуре. Многослойная модель дает лучшее соответствие с экспериментальными результатами, по сравнению с другими моделями, но ни одна из разработанных до сих пор моделей не может полностью воспроизвести особенности системы расплавленной соли.

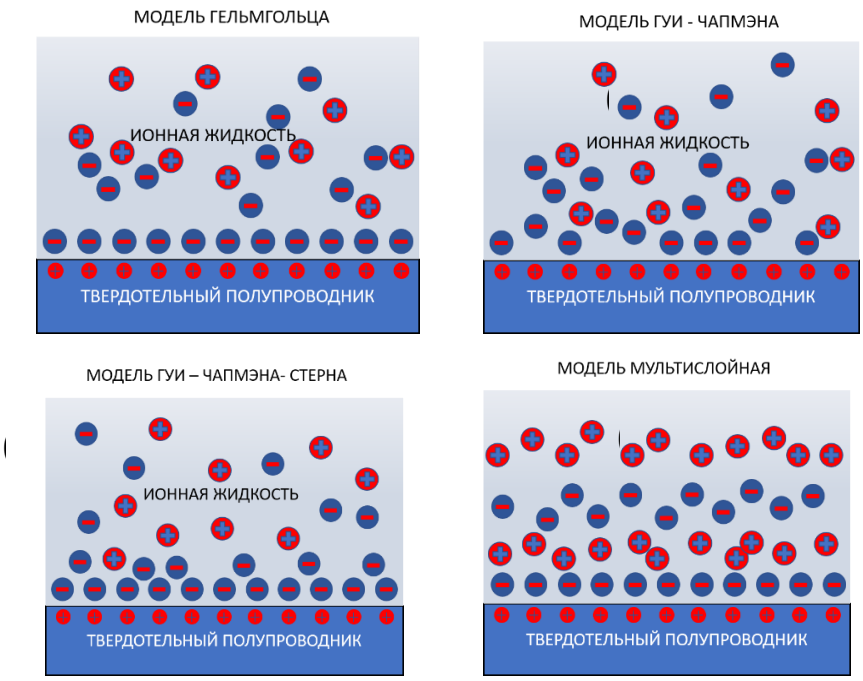
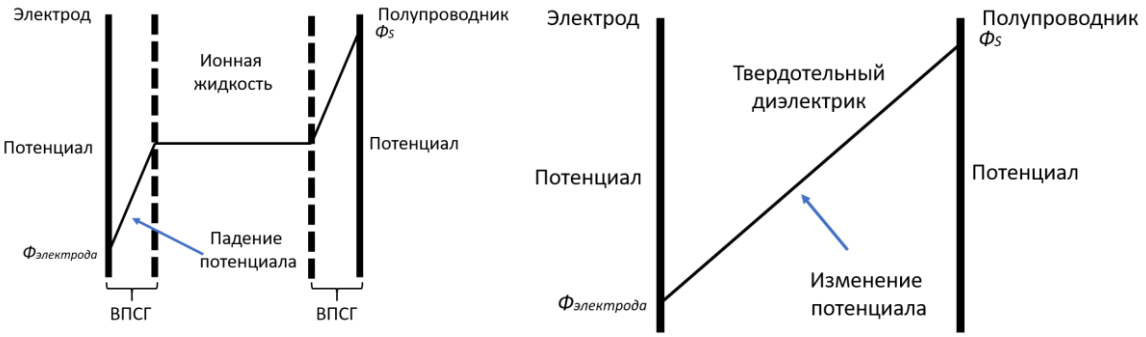


Рисунок 5 – Модели образования ДЭС, (а) Гельмгольца; (б) Гуи – Чэпмана; (в) Гуи – Чэпмана- Стерна; (г) Мультислойная

В ряде работ показано [20], [21], что ионы образуют слой Гельмгольца на границе раздела и уменьшение потенциала происходит в диапазоне 3-5 Å от поверхности металла. Кроме того, «двухслойная» структура зависит от приложенного потенциала; в положительном диапазоне потенциала анионы адсорбируются на поверхности, а катионы ориентируются перпендикулярно поверхности. Когда смещение отрицательное, катионы ориентированы параллельно поверхности, и анионы удаляются с поверхности.

Модель Гельмгольца указывает, что если ионная жидкость находится между электродом и полупроводником, то разность потенциалов между ними формирует ДЭС на переходе жидкость - твердотельный полупроводник. Поэтому падение потенциала

ограничено внутри внешней плоскости слоя Гельмгольца (ВПСГ), как показано на схеме 6 (а). Это потенциальное падение в ультратонкой области, вызванное ДЭС позволяет накапливать заряд высокой плотности. Также примечательно, что ~~что~~ толщина ВПСГ почти не зависит от толщины электролита. Эта особенность очень отличается от твердотельных диэлектрических материалов, в которых изменение потенциала происходит линейно (схема 6 (б)), и накопление заряда на интерфейсах существенно зависит от толщины диэлектрических слоёв.



(а) (б)

Рисунок 6 – Падение потенциала в ДЭС (а) и в твердотельном полупроводнике (б)

1.1.4 Электростатические и электрохимические режимы использования ионного затвора

Использование ионного затвора в структурах полупроводниковых устройств направлено на повышение концентрации носителей зарядов в режиме аккумуляции. В свою очередь режимы аккумуляции носителей зарядов могут проходить по двум механизмам – электростатическому и электрохимическому, которые имеют целый ряд принципиальных различий. Принципиально, полный аккумулированный заряд на интерфейсе между ИЖ и полупроводником может быть представлен суммой, выраженной в формуле (5):

$$Q_O = Q_Ф + Q_M, \qquad (5)$$

где Q_O - общий заряд (Кл);

$Q_Ф$ - Фарадеевский заряд (Кл);

Q_M – мобильный заряд (Кл).

В выражении 5 общий заряд представляет собой сумму мобильных и фарадеевских зарядов. В свою очередь, Q_M представляют собой заряды, которые перераспределены

вблизи границы ИЖ- полупроводник без химических преобразований. $Q_Ф$ - фарадеевские заряды, которые пересекли границу ИЖ- полупроводник пропорционально количеству вещества учувствовавшему в электролизе (окислительно-восстановительной реакции). После достижения определённого порогового напряжения на ИЖ, электростатическая аккумуляция переходит в электрохимическую, что вызывает существенный рост емкости образованного ДЭС и, как следствие, повышение концентрации аккумулированных зарядов. Электронная плотность зарядов, вызванных электрохимической инжекцией, рассчитывается по разнице между этими двумя значениями.

В электростатической аккумуляции возможно изменение свойств материала от изолятора до металла в режиме инжекции высокой концентрации, более 10^{15} $см^{-2}$ (как это показано в работе [22]), однако мобильные заряды (ионы), которые движутся под действием электрического поля наложенного на затвор (V_g) не могут проникать вглубь полупроводника и поэтому скапливаются на границе раздела. В данном случае, в зависимости от полярности приложенного смещения V_g, концентрация аккумулированных электронов или дырок может быть эквивалентной. Заряд, накопленный на интерфейсе, образует конденсатор на дебаевской длине волны (~1 нм) с большой емкостью, порядка $мкФ/см^{-2}$. Использование малых смещений на затворе позволяет использовать ДЭС в электростатическом режиме инжекции НЗ. При достижении определенной величины V_G взаимодействие ДЭС ИЖ и полупроводника переходит в электрохимический режим, характеризующийся проникновением ионов в полупроводник. На схеме рисунка 7 представлен переход из режима адсорбции в электростатический и электрохимический режим соответственно.

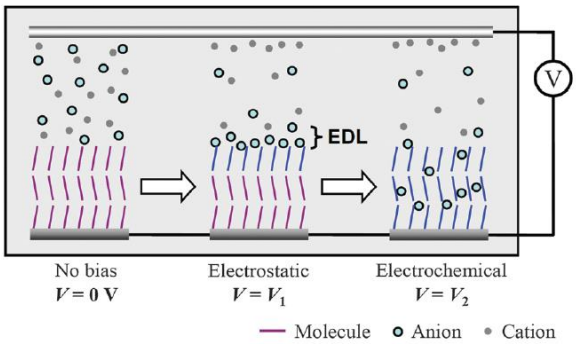


Рисунок 7 - Электростатическая и электрохимическая модель взаимодействия с ДЭС. V1 и V2 Напряжения смещения, которые имеют отношение V1 < V2

Расчет мобильных и фарадеевских зарядов для ионного затвора ПТ был произведен в работе[23] Фуджимото. В трехэлектродной ячейке, состоящей из рабочего электрода, противоэлектрода и электрода сравнения, были исследовали процессы формирования ДЭС

и электрохимической инжекции (окисления) в твердотельном октатио-[8] циркулене с ионным затвором DEME – TFSI. На ВФХ, представленной на рисунке 8(a) с данными циклических измерений (где V_C - потенциал электрода в сравнении с эталоном), можно отметить несколько пиков.

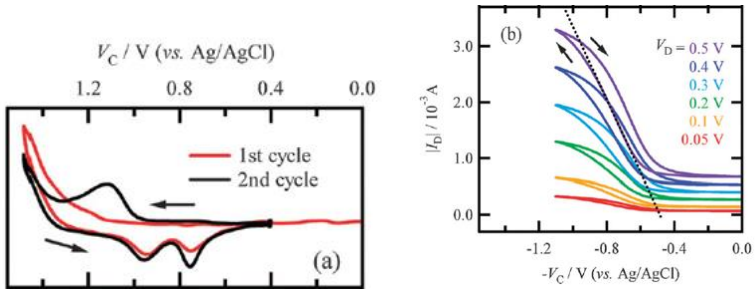
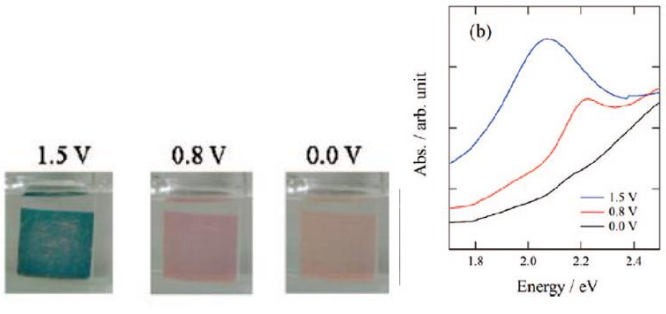


Рисунок 8 – ВФХ и стоковые характеристики ПТ октатио-[8] циркулена с ионным затвором DEME TFSI

Первый цикл (красная кривая) показывает пик окисления выше V_C = 1,2 В, в то время как второй цикл (черная кривая) и более поздние циклы показывают пик двухэлектронного окисления при V_{OX} = 1,12 В (относительно электрода сравнения Ag / AgCl) и ступенчатые пики повторного восстановления при V_C = 0,90 и 0,75 В. Измерения оптического поглощения с потерей основных пиков в УФ / видимой и ближней инфракрасной областях подтвердили предположение об электрохимической природе взаимодействия ДЭС с полимером[24], как это показано на рисунке 9.



Ы

Рисунок 9 – Изменение спектров поглощения октатио-[8] циркулена при электрохимической инжекции в ДЭС

Количество инжектированных электронов на одну молекулу, n, рассчитывали, как 0,015, при использовании пиков окисления во втором цикле. Это небольшое значение означает, что электрохимический окислительно-восстановительный процесс происходит только на поверхности тонкой пленки. Толщина окисленного слоя, dOX, из ВФХ, с учетом количества реакционных электронов на одну молекулу рассчитывается по выражению (6):

$$d_{OX} = \frac{QV_U}{nn'eA} \quad (6)$$

где Q - величина заряда, рассчитанная по кривой CV,
V_U - объем элементарной ячейки;
n' - количество молекул в элементарной ячейке;
n_0 - число реакционных электронов на единицу.
A- площадь тонкой пленки.

В результате было установлено, что толщина электрохимически окисленного слоя при первом сканировании составила более 12 нм, однако с последующими циклическими развертками потенциала толщина окисления составляла не более 3-5 нм. Поэтому можно сделать вывод, что процесс электрохимического легирования имеет динамику во времени с максимальными темпами на высоких приложенных внешних смещениях и постепенному выходу на насыщение. Аналогичным образом авторы работы измерили соотношение потенциалов окисления (переход в электрохимический режим) для нескольких ионных жидкостей с разными анионными составами. При легировании p-типом, инжекция НЗ регулируется только анионами ИЖ, которые проникают в объем полупроводника при переходе в электрохимический режим. Экспериментальные данные продемонстрировали порядок эффективности инжекции для ИЖ с катионами DEME и BMIM, для которых эффективность по убыванию для анионов расположилась, как OTf> TFSI> BF4> PF6. Эффективность инжекции для исследуемого порядка анионов зависит от поляризуемости ионов (у аниона OTf поляризуемость больше чем у анионов BF_4 и PF_6), это означает, более поляризуемые ионы будут адсорбированы в большем количестве на полупроводниковых интерфейсах, и будут формировать более широкие ДЭС с более высокой плотностью инжектированных НЗ.

1.1.5 Электрохимическая стабильность ионных жидкостей

Стабильность ионных жидкостей имеет первостепенное значение при выборе подходящего катионно- анионного состава для четко выбранной области применения. Электрохимическая стабильность ионных жидкостей обычно выражается в ширине электрохимического окна, то есть по разнице напряжения между окислительным и восстановительным потенциалами ионной жидкости. В целом катодная стабильность катионов уменьшается в ряду (рисунок 10) основных соединений пиперидин ~ пирролидин ~ аммоний > имидазол > пиридин. Предельный потенциал стабильности азотосодержащих катионов, к которым относятся, как правило, находится в диапазоне от 3,0 до 3,5 В.

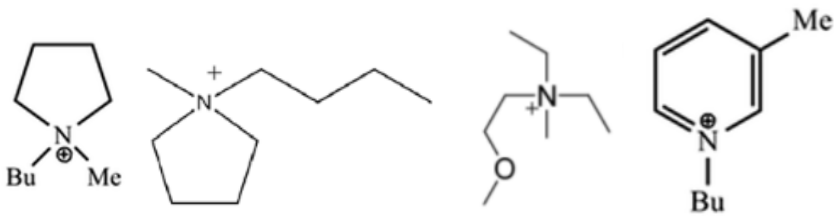


Рисунок 10 – Вид катионов ИЖ с уменьшением электрохимической стабильности слева направо

Типичные вольтамперограммы ионных жидкостей имеют вид плато и экспоненциальных участков при достижении потенциала оксиления или восстановления, как это показано на рисунке 11 для ионной жидкости [HPPy][TFSI] [25].

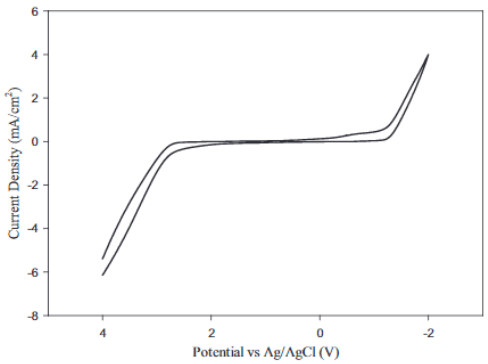


Рисунок 11 – Окно электрохимической стабильности для ИЖ [HPPy][TFSI][25] относительно электрода Ag

Для определенного применения ионной жидкости в полевых транзисторах, суперконденсаторах или светодиодах значения окна электрохимической стабильности имеют большое значение. В контексте применения в полевых полупроводниковых приборах большие инжекционные плотности носителей заряда достигаются на ионных жидкостях с катионами аммониевых групп, таких как DEME - N, N-диэтил-N-метил-N- (2-метоксиэтил) аммоний. Данная конфигурация является широко используемым ионно-жидкостным диэлектриком для устройств с ДЭС из-за его большого окна электрохимического потенциала стабильности ~6 В (вольтамперограмма представлена на рисунке 12). Изменения режимов работы при применении тех или иных ИЖ для тонкопленочных устройств будут разобраны в следующем разделе с анализом величин смещения для образования ДЭС.

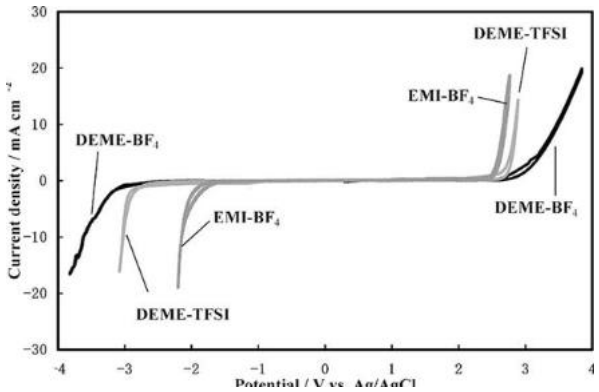


Рисунок 12 – Окно электрохимической стабильности ионных жидкостей DEME [26]

1.2 Применение методов аккумуляции в ДЭС к тонкопленочным полупроводниковым структурам

В данном разделе будут разобраны разные типы устройств с ионным затвором для оценки применимости использования ИЖ для структур фотопреобразователей. Как было показано в работе Юаня и соавторов[27], использование слоя ионной жидкости DEME - TFSI в качестве затвора позволило добиться полевого эффекта и электронной модуляции состояния в слоистом материале SnS_2. Было продемонстрировано, что ПТ с ДЭС на основе ИЖ позволяет реализовать работу транзистора с высокими эксплуатационными характеристиками и достичь уровня аккумуляции НЗ до более $5{,}4*10^{14}$ $см^{-2}$ (см. рисунок 13) при использовании смещения на затворе ~1.2 В, что количественно было оценено по измерениям эффекта Холла.

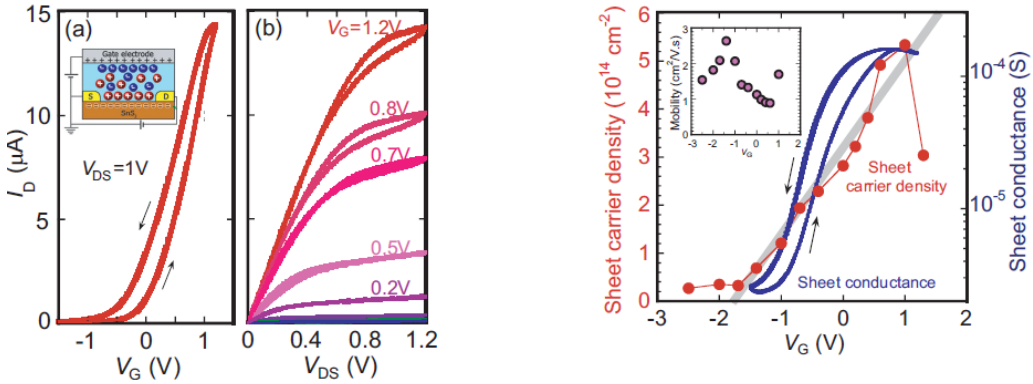


Рисунок 13 - Передаточные характеристики и выходные характеристики ПТ с затвором ИЖ на канале SnS_2

Значительное снижение энергии активации температурной зависимости поверхностного сопротивления материала означает, что жидкое легирование в ДЭС является эффективным способом настройки электронных состояний дихалькогенидов

металлов в структурах ПТ. Аналогичный метод был показан для тонкопленочного слоя Bi_2Se_3. В работе Онозе и соавторов[28] было продемонстрировано, что в эпитаксиальных тонких пленках (6 нм) топологического изолятора Bi_2Se_3 атомно-плоскими поверхностями, нанесенными импульсным лазерным осаждением, возможно достижение уровня аккумуляции НЗ $1,3*10^{14}$ $см^{-2}$ в структуре ПТ с затвором в виде слоя ИЖ на основе - N, N-диэтил-N- (2-метоксиэтил) -N-метиламмоний бис- (трифторметилсульфонил) имида. Наблюдалась резкая отрицательная магнитопроводимость из-за слабой двумерной антилокализации, а длина фазовой когерентности модулировалась напряжением затвора в пределах 5 В (рисунок 14).

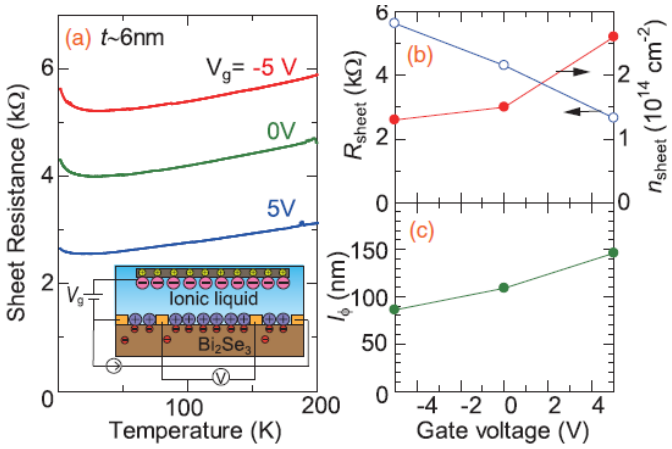


Рисунок 14 - Температурная зависимость поверхностного сопротивления ~~у~~ при различных смещениях на затворе для тонких пленок Bi_2Se_3 с ионной жидкостью и зависимость плотности инжектированных носителей зарядов

Более того, сообщалось, что легирование в ДЭС позволяет добиваться перехода в состояние сверхпроводимости при модуляции напряжения на затворе ИЖ. В работе Чена[29] сообщается о реализации непрерывного полевого переключения между сверхпроводящим и не сверхпроводящим состояниями в многослойном транзисторе MoS_2. Образование ДЭС на затворе ионной жидкости индуцирует сверхпроводящее состояние вблизи квантовой критической точки на верхней поверхности MoS_2, и непрерывное переключение между сверх/несверхпроводящим состояниями. Сверхпроводящий транзистор (схема устройства показана на рисунке 15) эффективно работает в диапазоне температур гелия-4 и требует смещения затвора до ≈10 В.

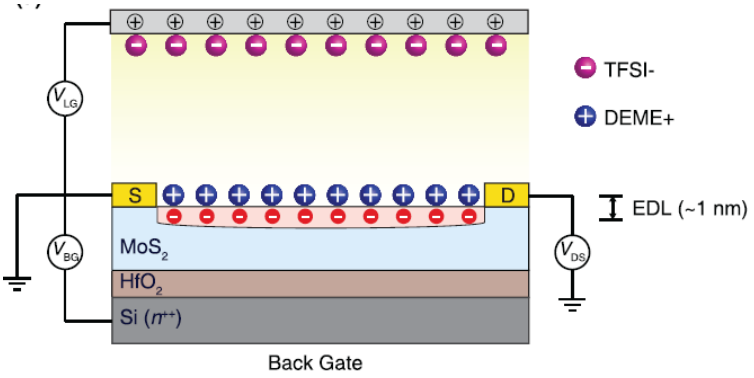


Рисунок 15 - Схема устройства ПТ MoS_2 с ионным затвором

Для органических полупроводников p- и n-типа также сообщается о сильных изменениях, связанных с инжекционными эффектами на границе раздела ДЭС-полупроводник. В работе Эгучи и соавторов[30] были представлены мемристоры на структурах ПТ с затвором на ИЖ. Были исследованы органические полупроводники p- типа - pentacene; а также n-типа – маломолекулярный C_{60}. В работе сообщалось, что эффекты памяти на характеристиках структур OFET, вызванные введением тонких слоев DEME-TFSI между органическим полупроводником и электродом затвора (рисунок 16), существенно зависят от толщины слоя ИЖ.

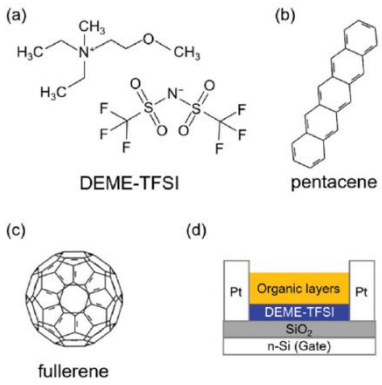


Рисунок 16 – Виды молекул ИЖ(а); полупроводника p-типа – pentacene (б); фуллерена C60 (в), схема устройства (г)

Обнаружено, что введение монослоёв 1,5-2 мил DEME-TFSI влияет на появление большой петли гистерезиса в характеристиках переноса OFET, повышение толщины слоя ИЖ до 5 мил приводит к стабилизации состояний включения с гораздо меньшими эффектами памяти. Кривизна петель гистерезиса выходных характеристик устройств определялась образованием состояний ловушек, на интерфейсах между слоями DEME-TFSI и органическими полупроводниками (рисунок 17).

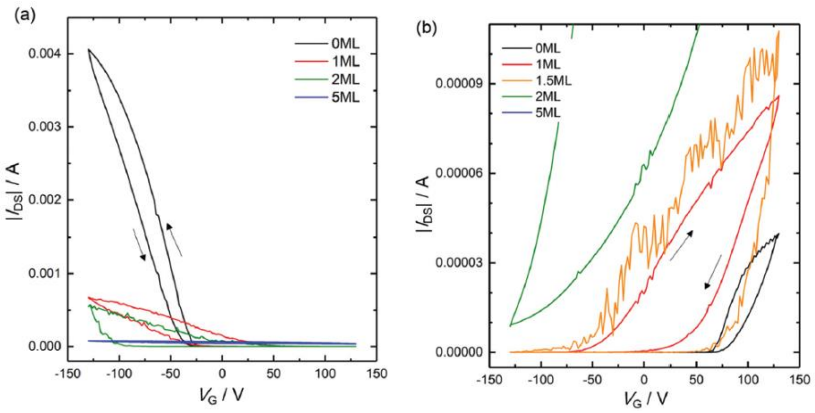


Рисунок 17 – (а) Выходные характеристики ПТ на канале пентацена (10 мил) полевых транзисторов без DEME TFSI затвора (черный) и с 1 мил (красный), 2 мил (зеленый) и 5 мил (синий), при смещении на И-С = 20 В; (б) Выходные характеристики ПТ на канале C_{60}(20 мил) полевых транзисторов без DEME TFSI затвора (черный) и с 1 мил (красный), 2 мил (зеленый) и 5 мил (синий), при смещении на И-С = +20 В

С использованием представленных структур и режимов работы ПТ с каналами полупроводников С60 и пентацена были получены плотности инжекции носителей зарядов на уровне $>10^{12}$ $см^{-2}$ для пентацена и более 10^{13} $см^{-2}$ для C_{60}.

Применение ионных затворов для электростатического легирования органических полупроводников, используемых в тонкопленочных фотопреобразователях, также показало высокую эффективность инжекции при использовании ДЭС и модуляции электрического поля на малых величинах смещения. В работе Панзера и Фрисби[31] представлен ПТ с ионным затвором (рисунок 18) на основе слоя высокоэффективного донора для органических солнечных батарей [32] и дырочно- транспортного слоя перовскитных солнечных элементов [33] – P3HT (поли-3 гексил – тиофен)[34]. В структуре такого устройства напряжение на затворе и напряжение стока прикладываются относительно заземленного электрода истока. Для дырочного органического полупроводника приложение отрицательного смещения на затворе вызывает миграцию ионов в диэлектрическом слое электролита (раствор $LiClO_4$ в полиэтиленоксиде – PEO), что приводит к образованию двойных электрических слоев на интерфейсе затвор / электролит и электролит / полупроводник, которые состоят из электронов / катионов и анионов / дырок соответственно. Зона с нейтральным зарядом электролита формируется при приложении потенциала, в вертикальном направлении и индуцирует формирование конденсатора с ДЭС (рисунок 18).

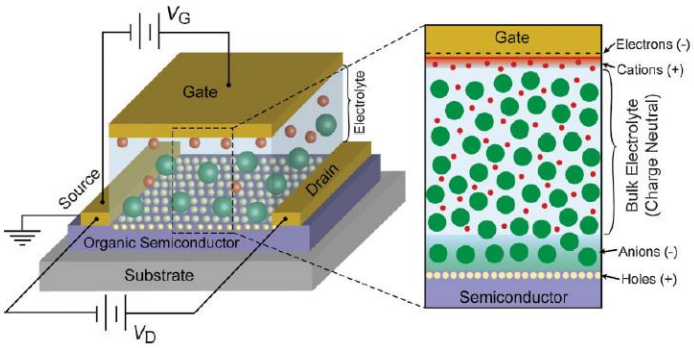


Рисунок 18 – Схема ПТ с ионным затвором для полимерного полупроводника p-типа

Замена неорганического диэлектрика SiO_2 в ПТ с каналом P3HT и затвором на твердом полимере PEO с электролитом $LiClO_4$ позволила существенно снизить рабочее напряжения (с десятков вольт до единиц вольт), а также увеличить тока исток – сток в 1000 раз (как показано на рисунке 19). В дополнение к уменьшению необходимого диапазона V_G для переключения режимов работы данного OFET, слой электролита с высокой емкостью также повышает уровень инжекции дырок с достаточной концентрацией НЗ, чтобы, по существу, заполнить состояния ловушек в слое P3HT и значительно повысить подвижность дырок (так как ток в канале пропорционален произведению концентрации НЗ на их подвижность). Более того, расчет проводимости при комнатной температуре показал значения менее 1000 Ом* $см^{-1}$, что означает приближение к металлическому уровню проводимости и изменению положения уровня Ферми.

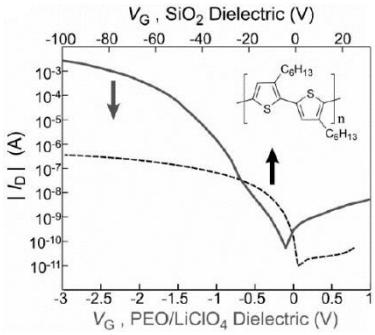


Рисунок 19 – Стоковые характеристики ПТ на P3HT с затворами SiO_2 (пунктирная линия) и $PEO/LiClO_4$

Легирование органических полупроводников n-типа с использованием ионного затвора в структуре ПТ было показано и для стандартного акцептора ОСЭ/электронно-транспортного слоя инвертированных перовскитных солнечных элементов – фуллеренового производного PCBM в работе Ляна и соавторов[35]. В исследовании были

рассмотрены две ионные жидкости с бис (трифторметилсульфонил) имидом [TFSI] в качестве аниона и 1-этил-3-метилимидазолием [EMIM] или 1-бутил-1-метилпирролидин [PYR14] в качестве катиона (схема молекул представлена на рисунке 20). Ароматическая структура EMIM и его меньшие размеры-по отношению к [PYR14] позволили реализовать переход в режим электрохимического легирования по объему полупроводника. Для PYR14 процесс легирования в ДЭС проходил только по границе интерфейса ДЭС- полупроводник (поверхностно ограниченный).

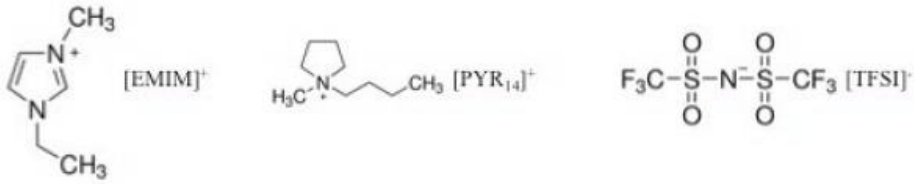


Рисунок 20 – Вид молекул ИЖ для легирования n-транспортного материала PCBM

Первоначально, полученные транзисторы были охарактеризованы на предмет затвор – стоковых характеристик в диапазоне смещений на затворе от 0 В до 1,25 В. Устройства показали поведение транзистора n-типа и работали в режиме обогащения (аккумуляции), как это показано на рисунке 21).

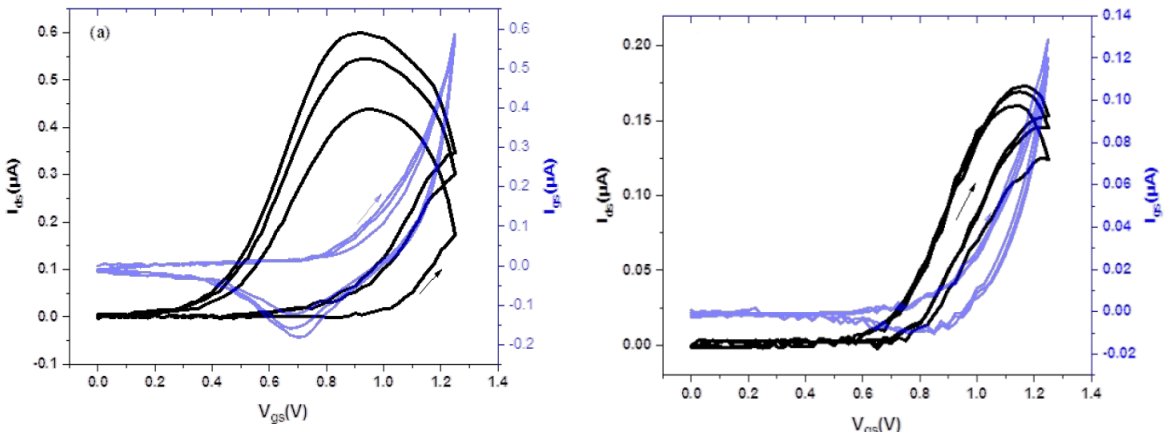


Рисунок 21 – Стоковые характеристики ПТ с каналом PCBM и затвором ИЖ EMIM TFSI (а) и PYR14 (б)

Из передаточных характеристик очевидно, что пороговые напряжения транзисторов имеют значения около 0,8 В. Линейные передаточные характеристики PCBM-транзисторов при разных скоростях развертки показывают, что уменьшение скорости приводит к более высокому току транзистора (I_{ds}). При более низких скоростях развертки легирующие ионы лучше размещаются в канале. Более высокий I_{ds} наблюдается в транзисторах, управляемых

затвором с ионной жидкостью [EMIM] [TFSI], по сравнению с [PYR14] [TFSI], что указывает на более высокую эффективность легирования с [EMIM] по сравнению с [PYR14]. Более высокий $I_{ЗИ}$, вместе со значительным гистерезисом, наблюдаемым с [EMIM] [TFSI], указывает на трехмерный (объемный) механизм легирования PCBM в [EMIM] [TFSI]. Эффект легирования для ПТ с затвором [PYR14] [TFSI] также имеет электрохимическую природу, но затрагивает только поверхность пленки PCBM. Различие в механизмах легирования может быть связано с различными стерическими барьерами для катионов ИЖ, а также с их различной молекулярной структурой (ароматическое строение [EMIM] будет иметь более высокое сродство с PCBM, чем PYR14) т. е. для того, чтобы электрохимическое внедрение [EMIM] катионов проходило с меньшими энергетическими затратами.

Также стоит отметить, что легирование ~~в~~ ДЭС в структурах ПТ успешно применялось и для электродных материалов, что критически важно для анализа возможности применения эффектов аккумуляции и изменения величины работы выхода. В работе группы Рака[36], было показано прямое сравнение ПТ с затворами SiO_2 и ИЖ. В работе сообщалось о тонкопленочных транзисторах (TFT), управляемых ионной жидкостью (IL) на активных слоях аморфного оксида индия-галлия-цинка (a-IGZO). Передаточные характеристики ПТ с ИЖ затвором - 1-гексил-3-метилимидазол бис (трифторметилсульфонил) имид ([hmim] [Tf2N]), расположенным сверху канала (рисунок xx) показали свойства n-типа с коэффициентом включения / выключения тока $\sim 10^5$, высокие значения дрейфовой подвижности 14,20 $см^2 В^{-1} с^{-1}$ и пороговое напряжение 0,5 В. В свою очередь, измерения на нижнем SiO_2-изоляторе затвора показали отношение ВКЛ / ВЫКЛ тока> 10^8, дрейфовую подвижность 13,89 $см^2 В^{-1} с^{-1}$ и пороговое напряжение 2,5 В (рисунок 21).

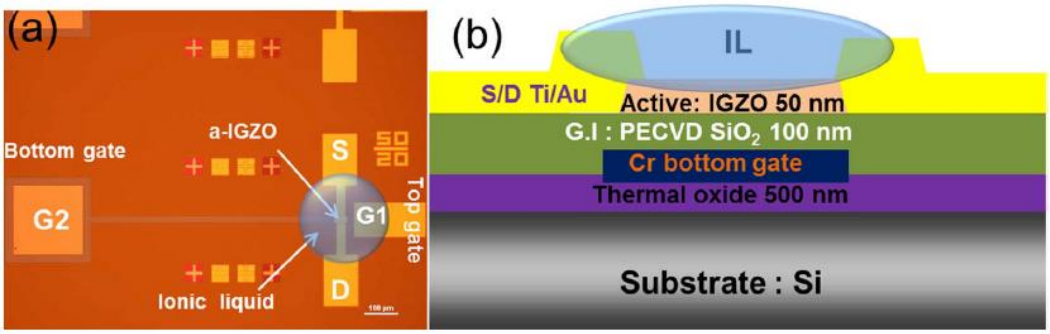
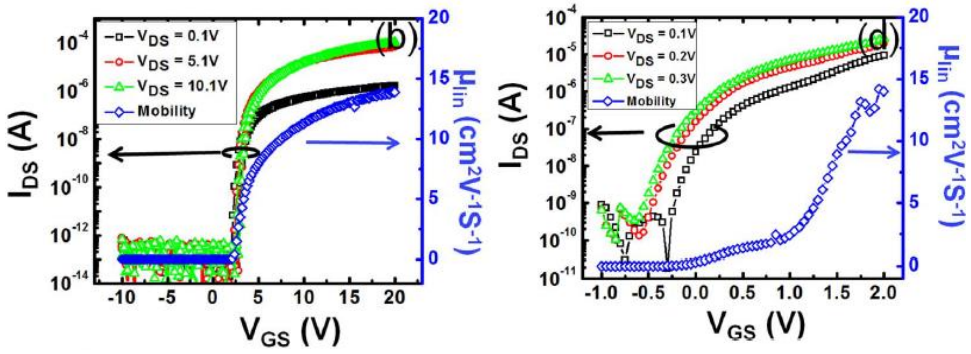


Рисунок 21 – Схема устройства ПТ на слоях IGZO с затвором на ИЖ [hmim] [Tf2N]

Кроме того, измерения температурных зависимостей показали, что ионная жидкость, образовывающая ДЭС может быть «заморожена» путем охлаждения ниже температуры стеклования с приложением электрического смещения. Стеклование ИЖ при положительном и отрицательном смещении фиксирует IGZO-TFT в состоянии «ON» и «OFF» соответственно, что может быть потенциально применено в специальных устройствах памяти (рисунок 22).



(а) (б)

Рисунок 22 – Стоковые характеристики ПТ на слоях на слоях IGZO с затвором на SiO_2 (а) и ИЖ [hmim] [Tf2N] (б)

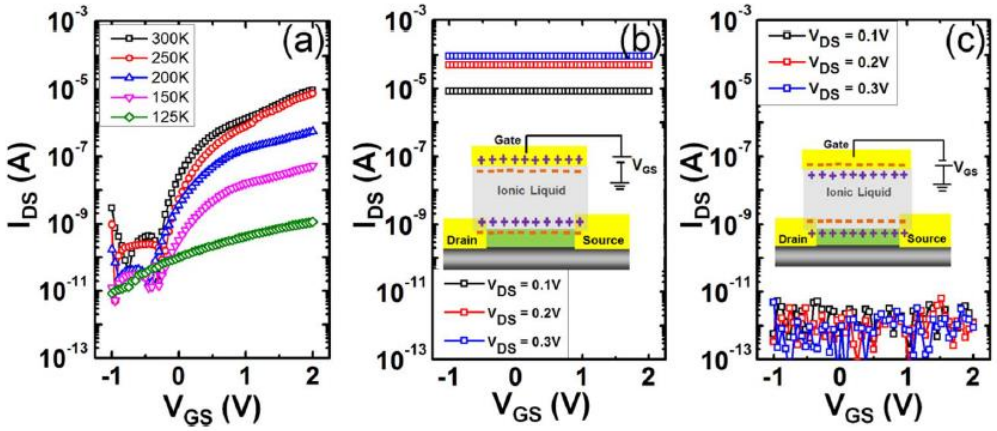


Рисунок 23 – (а) Характеристики температурной зависимости переноса (I_{DS} к V_{GS}) для TFT с верхним ИЖ-затвором a-IGZO, измеренных при V_{DS} = 0,1 В. (б) Кривые переноса a-IGZO TFT со смещением +2,0 В и (в) -1,0 В во время охлаждения ИЖ, что демонстрирует эффект замораживания ДЭС

Горизонтальное исполнение ионного затвора для ПТ на одностенных УНТ (ОСУНТ) было продемонстрировано в работе Байеона [37]. Структура полевого транзистора была изготовлена на полупроводниковых ОСУНТ на гибкой подложке с горизонтальным расположением электрода на затворе, как это показано на рисунке 26.

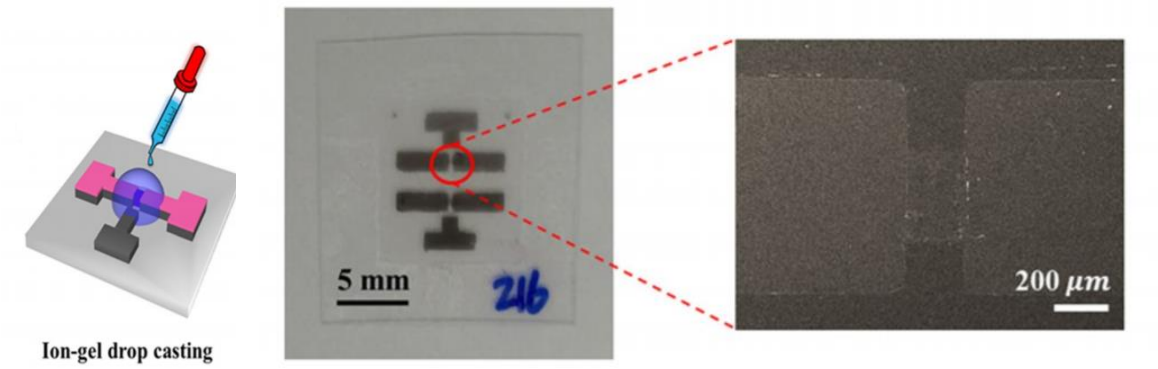


Рисунок 26 – Схема ПТ на УНТ с горизонтальным ионным затвором и внешний вид устройства

Представленная структура устройств позволила использовать преимущества ионного затвора перед стандартными диэлектриками, благодаря высокой емкости ИЖ – EMIM TFSI в полимере PEO-PS. При смещении на стоке V_{DS} = 0,4 В полевые транзисторы на основе ОСУНТ показали значение $I_{on}/I_{off} > 10^2$, плотность тока на ширине канала 2,16 × 10^{-4} А /мм и дрейфовую подвижность дырок 1,12 см ^{2} /(В*с) с рабочим напряжением на затворе $< -0{,}5$ В (рисунок 27).

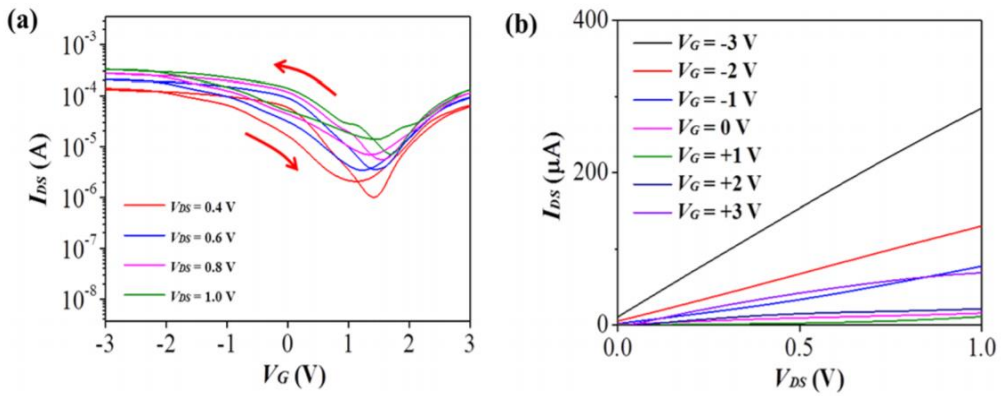


Рисунок 27 - Характеристики полевого транзистора ОСУНТ с затвором на ИЖ. (а) Передаточные характеристики с гистерезисом и (б) выходными характеристиками. Длина канала 200 мкм, а ширина канала - 400 мкм

Таким образом было продемонстрировано, что применение ОСУНТ электродов для затвора на ИЖ могут обеспечить работоспособность структур ПТ без использования вакуумных процессов для тонкоплёночных устройств и, в тоже время, ПТ выходят на рабочий режим при малых смещениях на затворе.

В данном разделе мы представили подходы по использованию эффектов легирования в ДЭС для различных полупроводников – органических маломолекулярных и полимерных соединений n- и p- типа, электродных материалов, а также топологических изоляторов.

Использование ионного затвора показало, что формирование ДЭС для электростатического и электрохимического режимов легирования существенно меняет свойства материала и позволяет модулировать свойства полупроводников от p-типов к n-типу, от изоляторов к металлам и даже сверхпроводникам при использовании малых величин смещения на затворе. Поэтому использование методов легирования в ДЭС можно считать эффективной альтернативой для повышения концентрации носителей заряда, как это уже было показано для перспективных полупроводников тонкопленочных фотопреобразователей, для которых ограничено применение стандартных методов химического легирования – органические маломолекулярные соединения (C_{60}[38]; CuPc[39] и пр.); полиэлектролиты (PEDOT:PSS[40]; PANI[41] и пр.); полимерные полупроводники (P3HT; pentacene[42] и пр.); наноструктурированные оксиды (WO_3[43]; ZnO[44]; MoO_3[45] и пр.) и двумерные и одномерные полупроводники (MoS_2[46]; графен[47]; УНТ и пр.).

Использование ионных жидкостей в качестве затвора привлекает всё большое внимание научных групп, их использование в качестве диэлектрического материала затвора является новой тенденцией для разработки полевых транзисторов. Поскольку электролитные растворы органических растворителей и вода являются летучими и нестабильными на воздухе их трудно поддерживать в постоянной концентрации. Напротив, ионные жидкости свободны от этих трудностей, а их низкомолекулярные массы и высокая поляризуемость делают их гораздо более проводящими, чем обычные электролиты. Эти свойства позволяют достигать быстрой скорости работы ионно-жидкостных затворов для ПТ с ДЭС, в отличие от полимерных затворов, которые проявляют медленные отклики и долгое время включения из-за их плохой проводимости и медленной поляризационной релаксации.

Новизна и принципиальное отличие ИЖ от электролитов заключается в том, что катионы и анионы всегда существуют в растворе, в отличие от классических электролитов, которые генерируют ионы только в результате диссоциации или ионизации в присутствии растворителя. Процессы окисления или восстановления приводят к изменению электрических или оптических свойств, что позволяет создавать гибридные устройства с ионными жидкостями и полупроводниками, как это было показано на примерах электрохромных окон[48] и дисплеев[49], органических электрохимических транзисторов[50] (OECT) и сенсоров[51], а также электрохимических механических приводов.

1.3 Изменение свойств полупроводников при электрохимическом легировании в двухэлектродной ячейке

Легирование органических и углеродных полупроводников позволяет модулировать полярность материалов на p- и n-типы, а также существенно изменять такие электрофизические свойства, как концентрация носителей зарядов и положение уровня Ферми. Как и большинство π-сопряженных органических полупроводников, материалы на основе углерода преимущественно имеют p-тип проводимости, поэтому для изменения концентрации носителей зарядов используются функциональные материалы, воздействующие на окислительные состояния. Классическое химическое легирование позволяет изменять зависимости между такими свойствами, как проводимость и подвижность НЗ, однако использование стандартных методов легирования для органических материалов (как например ионная имплантация, термодиффузия, нейтронно-трансмутационное внедрение и пр.), не представляется возможным.

С электрохимической точки зрения, процесс легирования осуществляется при инжекции электронов в материал. Полупроводник, обогащенный электронами, проявляет свойства нуклеофила - электронно-избыточного химического реагента, способного взаимодействовать с электронно-дефицитными соединениями, образующего химическую связь по донорно-акцепторному механизму.

Для электрохимического легирования полупроводниковых пленок весьма распространён подход использования двух электродной системы, в которой тонкие слои полупроводника наносятся на проводящий электрод (рабочий электрод в электрохимической ячейке), а заряд вводится в материал от противоэлектрода в мокром слое электролита или ИЖ при приложении потенциала, в результате чего формируется ДЭС. В таком случае, на поверхности полупроводника электростатически нейтрализуется инжектируемый заряд или катионы электролита противоположного заряда диффундируют в пленку и действуют как внешние легирующие примеси (рисунок 28).

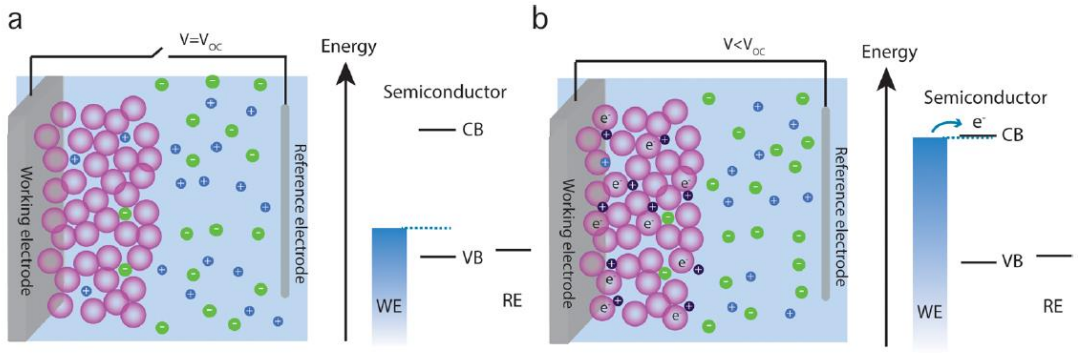


Рисунок 28 - Схема инжекции электрохимического заряда в полупроводниковую пленку (а) Процесс, в котором к рабочему электроду (WE или РЭ) не приложен потенциал, уровень Ферми находится внутри запрещенной зоны полупроводника. (б) Процесс, в котором к РЭ добавлен отрицательный потенциал по сравнению с электродом сравнения, уровень Ферми перемещается в зону проводимости полупроводника, что приводит к инжекции электронов

Кроме того, поскольку ионы электролита или ИЖ являются внешними легирующими примесями, они обычно не внедряются в полупроводниковую структуру самих материалов, и не приводят к искажению кристаллической решетки или молекулярной структуры. Кроме того, ионы стабильны в ионизированной форме и проблемы с активацией легирующей примеси, как в случае, например, примесного легирования p-типа в полупроводниках II – VI, требующих высокотемпературной обработки. При этом процесс электрохимического легирования не вводит в запрещенную зону состояния, которые могли бы действовать как центры рекомбинации для электронов и дырок.

Для снижения реакционной способности углеродного полупроводника (УНТ или фуллерена) при переходе в электронно-избыточное состояние и стабилизации легированного (обогащенного) состояния применяется электростатическое или электрохимическое индуцирование нелокализованных отрицательных зарядов при взаимодействии с различными ионными комплексами с нелокализованными положительными зарядами (рисунок 29 (а)), т.е формирование ДЭС на поверхности УНТ.

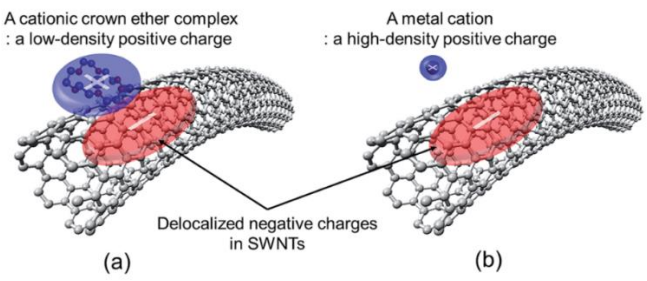


Рисунок 29 - Взаимодействие отрицательно заряженных ОСУНТ с разными катионами (а) большими и (б) маленькими парами

1.4 Особенности легирования УНТ в электролитах и комплексах

Электрохимическое легирование было продемонстрировано в работе Ноногучи и соавторов[52]. В научном исследовании было показано электрохимическое легирование n-типа для одностенных углеродных нанотрубок при образовании ДЭС с супрамолекулярными электролитами при котором формирование обогащенных областей на границе ОСУНТ с электролитом позволяет эффективно компенсировать собственные свойства (p-тип) и изменять их в сторону n-типа. Суть метода проведения процесса легирования состояла в использовании тонких слоев ОСУНТ в качестве рабочего электрода в паре с противоэлектродом Ag/AgCl для образования ДЭС с супрамолекулярным электролитом гексафторофосфата калия (см. рисунок 30).

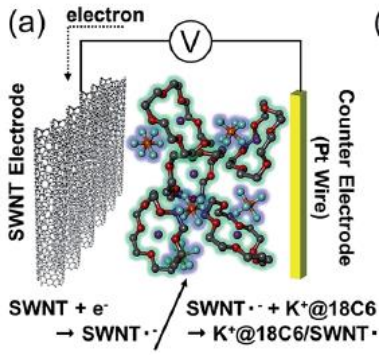


Рисунок 30 – Принципиальная схема легирования ОСУНТ в ДЭС

Эффект легирования был подтвержден результатами измерений спектров оптического поглощения ОСУНТ и оценки полос S11 и S22 при 0,44 эВ и 0,78 эВ соответственно (рис. 4а, 0 В). На спектрах, представленных на рисунке 3а, четко виден характерный межзонный переход по точкам Ван Хова - S_{11} – S_{22}, что напрямую указывает на изменение положения уровня Ферми УНТ при взаимодействии с супрамолекулярным электролитом. Электрические свойства ОСУНТ при электрохимическом легировании также показали существенные изменения, проводимость снизилась при малом обратном смещении (до 0.25 В), приложенным для образования ДЭС, и резко увеличилась при приложении смещения более 0.5 В, что говорит о первоначальной компенсации собственной проводимости p-типа и, лишь затем, инверсия типа проводимости (рисунок 31б).

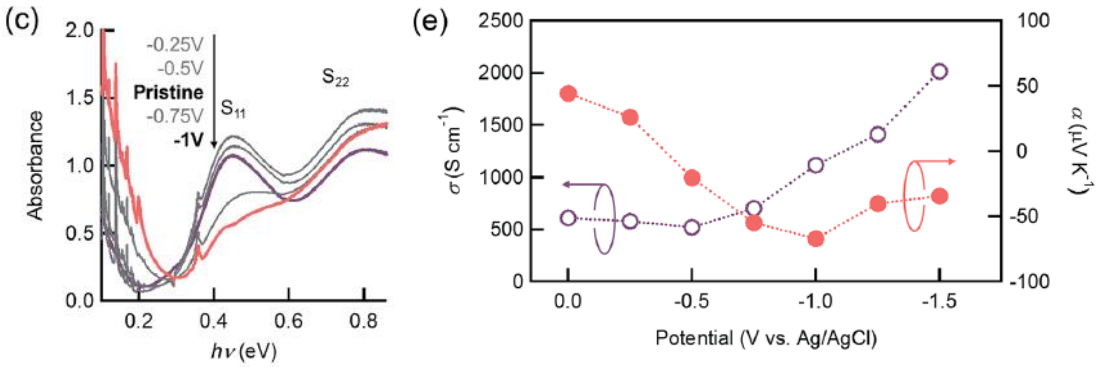


Рисунок 31 – Изменения спектров поглощения ОСУНТ при электрохимическом легировании в ДЭС и изменение проводимости

Описанный процесс включает в себя два явления: быстрая зарядка, полученная при формировании двойного электрического слоя (ДЭС) на ОСУНТ и инжекция НЗ, т. е. протекание электрохимического взаимодействия, которое влечет комплексобразование и компенсацию заряда ДЭС.

Легирование в ионных жидкостях было продемонстрировано в работе Ихары и со-авторов [53]. Было сообщено, что комплекс гидроксида калия и бензо-18-краун-6-эфира ([K + @ B18C6] OH) (вид молекулы представлен на рисунке 32) позволяет добиться стабильного электростатического легирования ОСУНТ n-типом. В данном случае процесс инжекции происходит при переносе электрона от гидроксида и легирующих примесей K + @ B18C6 бензо-эфира с компенсацией анионных состояний в ОСУНТ.

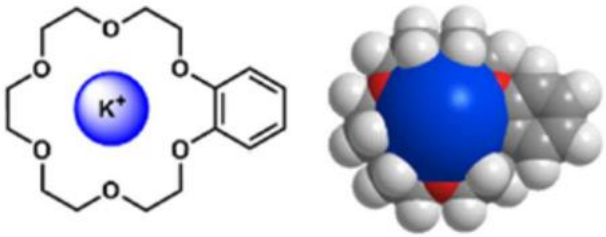
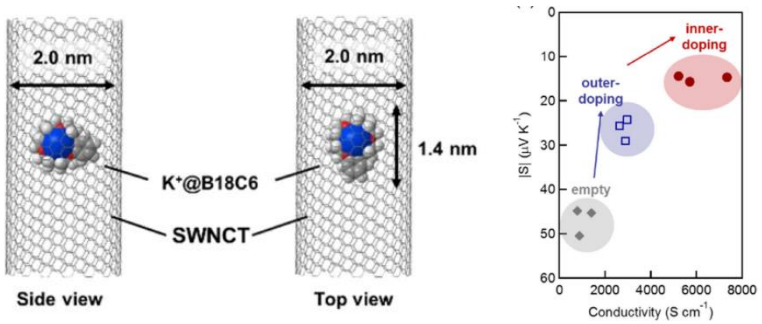


Рисунок 32 – Вид ионов комплекса гидроксида калия и бензо-18-краун-6-эфира ([K + @ B18C6] OH)

Электростатическое индуцирование и проникновение ионов (как это показано на рисунке 36а) в одностенные углеродные нанотрубки позволяет достигать уровня удельной проводимости до более 7000 См/см (рисунок 33б), что в 10 раз больше по сравнению с исходными значениями материала.



а) Вид проникновения контр ионов в ОСУНТ; б) Изменение удельной проводимости УНТ при вн. и внут. адсорбции контр-ионов комплекса для легирования

Рисунок 33 - Электростатическое индуцирование контр ионов и изменение удельной проводимости ОСУНТ при легировании комплексом

Практически металлическая проводимость ОСУНТ достигается при индуцировании зарядов с противоположным знаком при проникновении контр-ионов в ОСУНТ большого диаметра (более 2 нм), как это показано на рисунке 34.

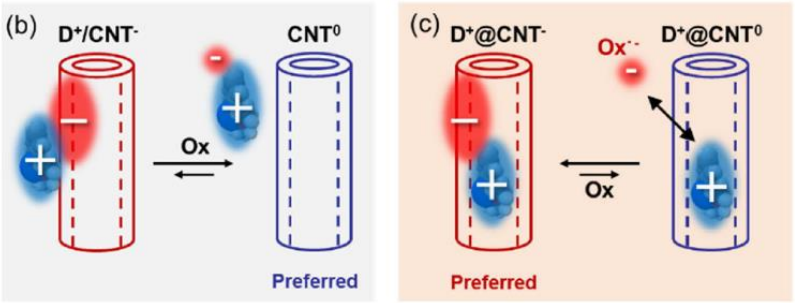


Рисунок 34– внутренняя адсорбция контр-ионов комплекса на ОСУНТ с электростатическим индуцированием зарядов

Таким образом, можно заключить, что легирование при электростатической или электрохимической зарядке в ДЭС позволяет существенно повысить удельную проводимость УНТ при адсорбции и индуцировании ионов легирующих электролитов или ИЖ в электрическом поле. При этом удельное сопротивление материала падает в разы или на порядки, с достижением величин проводимости более 7000 См/см, что сопоставимо с проводимостью чистого углерода и составляет 1/10000 от удельной проводимости железа. Критически важно, что для легирования УНТ в ДЭС n- типом необходимо компенсировать собственную проводимость p-типа.

1.5 Особенности легирование фуллеренов в электролитах и ионных жидкостях

В статье Гудъёнсштотирра и соавторов[54] был представлен метод легирования фуллеренов, квантовых точек CdSe, неорганического ZnO, и полимера P3DT при электрохимической зарядке в условиях образования ДЭС при открытой цепи, где уровень инжекции в органический материал контролировался только с течением времени. Подложки ITO с нанесенными слоями легировались в ДЭС электролитом $LiClO_4$ в ацетонитриле (0.1 V) с противоэлектродом Ag/AgCl. Измерения положения E_F относительно референсных уровней – ферроцена показали, что процесс зарядки (рисунок 35а) для тонких слоев полупроводников в условиях открытой цепи происходит в течении нескольких минут, как это показано на графике изменения положения уровня Ферми относительно ферроцена, процесс разрядки, показанный на рисунке 35б имеет аналогичные временные рамки и демонстрирует обратимость данного метода для легировании органических полупроводников.

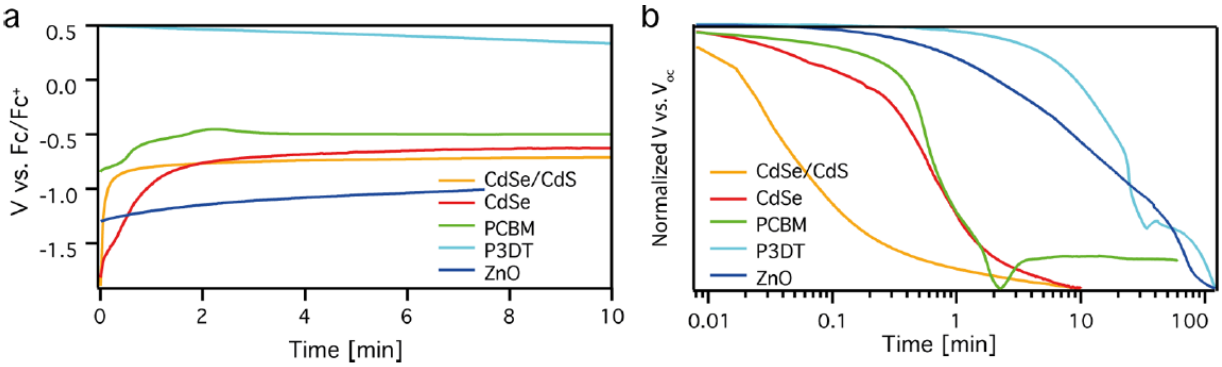


Рисунок 35 - Измерение стабильности уровня Ферми для различных полупроводниковых пленок
(а) Измерения стабильности уровня Ферми для полупроводников в 0,1 М растворе $LiClO_4^-$ электролита в течение 10 мин. Введенный заряд постепенно покидает все полупроводниковые пленки. (б) измерения, с нормализованным начальным потенциалом после того, как Uxx установлено в 0

Таким образом, рассмотрение подходов для легирования слоев фуллеренов в ДЭС имеет ряд особенностей. Процесс зарядки и индуцирования ионов для формирования ДЭС на поверхности полупроводника является продолжительным во времени процессом, который имеет две стадии. Первая электростатическая стадия заключается в повышении уровня Ферми фуллеренов до зоны проводимости (состояния вырождения). Вторая стадия процесса легирования сопровождается инжекцией НЗ в полупроводник и переходом в электрохимический режим. Примечательно, что электростатический режим является

обратимым, а процесс изменения положения уровня Ферми напрямую зависит от приложенного потенциала на двухэлектродную ячейку для формирования ДЭС.

1.6 Состояние развития перовскитных солнечных элементов

Менее чем за десять лет исследования, проведенные в области разработок галогенидных перовскитных солнечных элементов (ПСЭ), позволили достичь эффективности преобразования энергии (КПД), превышающей 25.2%. Исследования, выполненные на лабораторных устройствах ПСЭ, показали, что КПД, гистерезис и стабильность в значительной степени зависят от качества кристаллов перовскита, включая меж зерновое взаимодействие в микрокристаллической структуре, морфологию и качество поверхностей раздела в гетероструктурах солнечных элементов Такие обширные знания и опыт заложили основу для дальнейшего изучения и развития крупномасштабного производства перовскитных модулей и панелей. Гибридные органически-неорганические перовскитные солнечные элементы стали интересными для научного сообщества благодаря уникальным полупроводниковым свойствам материала, таким как высокая подвижность носителей заряда, широкое и сильное оптическое поглощение, большая длина диффузии свободных носителей, низкая энергия связи экситонов [55]–[58]. ПСЭ уже стали важной технологией в области фотовольтаики (PV), показывая конкурентоспособность с хорошо консолидированными солнечными элементами на основе кремния, меди-индия-галлия (CIGS) и теллурида кадмия (CdTe) [59]. Столь небывалый прогресс в разработке высокоэффективных устройств в значительной степени связан с оптимизацией архитектуры устройства, использованием технологии сопряжения, улучшением материалов для переноса дырок и электронов и развитием процессов изготовления с использованием высококачественных перовскитных пленок [60]–[65].

1.6.1 Кристаллическая структура галогенидных перовскитов

Фото поглощающие пленки гибридного полупроводника изготавливаются из материала с кристаллической структурой перовскита ABX_3, где «A» и «B» являются катионными элементами, а «X» является анионным элементом. Первоначально терминология «перовскитных» материалов была принята в первой половине XIX века, когда группа Льва Перовского и Густава Розе обнаружила минерал – $CaTiO_3$ со структурой ABX_3. В настоящее время семейство перовскитных материалов имеет множество областей применения, таких как сверхпроводники [66], [67], оптические волноводы [68], прозрачные

электроды [69], [70] и т. д. В основном промышленное применение материалов с подобной кристаллической структурой в настоящее время имеют перовскиты на основе оксидов, тогда как основные надежды в области фото поглощающих материалов для оптоэлектроники приходятся на гибридные органо-неорганические галогенидные перовскиты.

Металлоорганическая композиция для кристалла ABX_3 (схема представленная на рисунке 1) показала наиболее подходящие полупроводниковые свойства для использования в тонкопленочных солнечных элементах [71]. «A» - молекулярное составляющее молекулы представляет собой небольшие органические катионы, такие как метиламмин (MA^+, $CH3NH3^+$); формамидиний (FA^+, $CH4N2^+$); гуанидин (GUA^+, $C_3N_3H_6^+$), а также один элемент из 1-й группы периодической таблицы, такой как Cs +, K +, Rb +. «B» - катион молекулы представляет элемент из 14-й группы, такой как Pb, Sn и Ge. «X» - элементы-анионы, представленные галогенами 17-й группы, такими как I-; Br- и Cl-. Соответствующий состав компонентов A, B и X должен удовлетворять коэффициенту допуска Гольдшмидта [72], и определенному соотношению между ионным радиусом катионов и анионов, описанному в уравнении (1):

$$t = \frac{r_{A_{eff}} + r_X}{\sqrt{2}(r_{B+} r_X)} \quad (1)$$

где $r_{A, B, X}$ – эффективный радиус ионов A, B и X.

T должен находиться в диапазоне от 0,80 до 1,15 [73], чтобы образовать металлоорганический полупроводниковый кристалл перовскита. Диапазон значений между $0,8 \leq t \leq 1$ характеризует идеальную подгонку между октаэдрами A-катиона и BX_6, в то время как структуры с меньшим t (около 0,8) имеют повышенный наклон BX_6, который имеет тенденцию к образованию кристаллов с более низкой симметрией. Если ионный радиус A слишком велик (t> 1), образуется более сложная структура с межмолекулярными искажениями. Обычно, если t <0,8, ионы A-B-X не образуют кристаллы перовскита.

Таким образом, фактор толерантности Гольдшмидта не является всеобъемлющим параметром, который полностью описывает стабильность [74] кристаллических структур (рисунок 36), которые могут образовываться между катионом A и октаэдрами BX6 с общим углом в зависимости от их размера. По этой причине для определения угла наклона между узлами B и X был также оценен специальный геометрический октаэдрический фактор - μ

[75]. Объективный подход к прогнозированию устойчивости ABX3 требует комбинационного учета t-μ параметров.

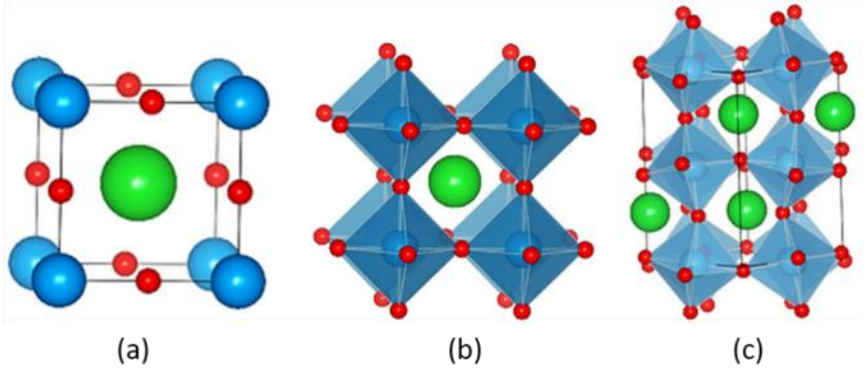


Рисунок 36 – Вид кристаллический структуры молекулы перовскита [76]

1.6.2 Перенос носителей заряда в слоях галогенидных перовскитов

Перенос заряда является одной из наиболее важных тем для изучения свойств металлоорганических перовскитов. Ядро функциональности солнечных элементов лежит в электронной структуре и условиях генерации носителей заряда. Как было отмечено ранее, галогенидные перовскиты являются прямозонными полупроводниками, более того, тетрагональная и «черная» кубические фазы имеют одинаковое положение для максимума валентной зоны и минимума проводящей зоны в зоне Бриллюэна, поэтому проходят только прямые оптические переходы возбужденных носителей заряда, без фононных взаимодействий [77]. Для MAPbI3-перовскита сгенерированные электронно-дырочные (e-h) пары имеют энергию связи (Eb) около 0,055 эВ [78], поэтому для диссоциации зарядов не требуются сильные электрические поля на поглотителе. Как было установлено в литературе, основные характеристики переноса заряда микрокристаллов MAPbI3 [77] имеют длину диффузии (L_D) до 1 мкм, время жизни носителей до 1 мкс [79] и подвижность носителей заряда (μ) до 10^1 см2 / (В * с) [79]. Важно отметить, что, в отличие от классических полупроводников, перечисленные параметры переноса заряда примерно применимы как к электронам, так и к дыркам. Происхождение такого поведения в основном связано с электронными структурами проводимости и валентной зоны. Электронная структура металлорганического галоидного перовскита имеет одинаковую кривизну для дна зоны проводимости и вершины валентной зоны, следовательно, эффективные массы электрона и дырки равны, m * e = m * h ~ (0,1-0,15) m0 [77][80],где m0 – масса свободного электрона. Такие значения для поликристаллических пленок MAPbI3 сопоставимы с обычными неорганическими полупроводниками для оптоэлектронного применения, такими как GaAs, InP и т. д.

Существует два основных типа рекомбинации, происходящих в солнечных элементах: излучательная и безызлучательная. В случае ПСЭ было показано [81], что излучательная рекомбинация свободных электронов и дырок в $MAPbI_3$ не может оказать серьезного негативного влияния на работу солнечных элементов из-за низких постоянных рекомбинации биомолекулярного заряда, высоких подвижностей (> 10 $см^2$ / (V * s) и большой диффузионной длины (до 1 мкм). С другой стороны, безызлучательная рекомбинация ~~с~~ на дефектах (NRR) является основным механизмом потерь в ПСЭ [82]. Центры ловушек в тонких пленках перовскита с субмикронной кристалличностью в основном сосредоточены на границах зерен в объеме благодаря благоприятным энергетическим состояниям и на границе раздела между перовскитом и транспортными материалами (рисунок 37 (а) (б)).

Как правило, собственные дефекты галогенидного перовскита представлены вакансиями анионов, катионов органических веществ и металлов; междоузлия, которые дают основной вклад в NRR, например вакансии анионных сайтов в MAPbI3, имеют относительно низкую энергию активации в диапазоне 0,08-0,90 эВ и могут быть электрически мобильными [83], [84].

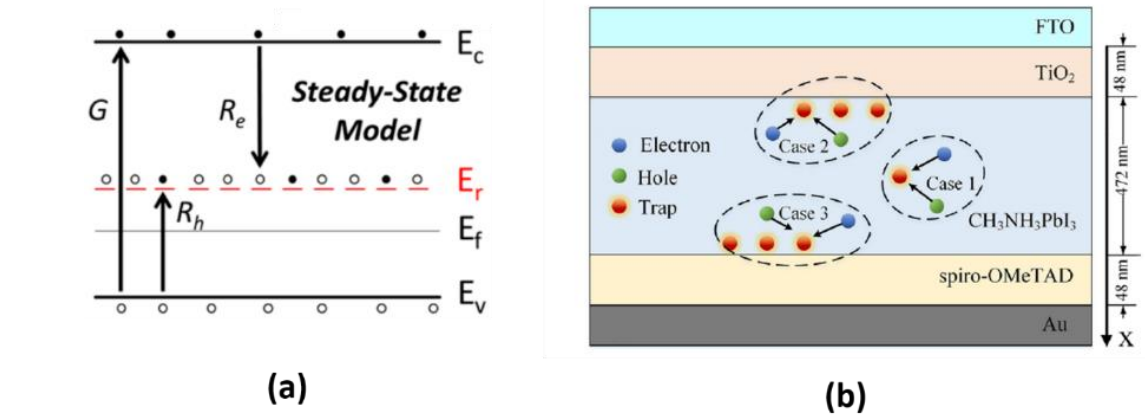


Рисунок 37 – (а) Схематическая диаграмма уровней энергии модели одного эффективного центра рекомбинации, представляющая генерацию носителей при освещении и процессы захвата электронов и дырок в центрах рекомбинации в ПСЭ [80]. (б) Структура устройства солнечного перовскита с проиллюстрированными процессами рекомбинации. Случай 1: объемная рекомбинация на границах зерен, обозначенная как «Bulk»; Случай 2: ЭТС / перовскитная межфазная рекомбинация на его границе раздела, обозначенная как «ловушка»; Случай 3: межфазная рекомбинация перовскита / ДТС на его границе раздела, обозначенная как «Bottom» [85]

1.6.3 Архитектуры перовскитных солнечных элементов

Первая архитектура устройства с использованием металлорганического галогенидного перовскита $MAPbX_3$ была разработана с использованием конфигурации сенсибилизированного красителем солнечного элемента (DSSC), как сообщается в известной пионерской работе Коджимы и др. [86] в 2009 году. В этой статье авторы представили новую концепцию сенсибилизатора перовскита для мезопористого ЭТС TiO_2. Несмотря на то, что срок службы устройства составлял всего несколько минут (в электролите растворены квантовые точки перовскита), авторы достигли КПД 3,8%. Хотя такая эффективность не была конкурентоспособной даже для приложений DSSC, новая эра для использования полупроводников нового типа была открыта.

Чтобы решить проблему растворения перовскита, жидкий электролит был заменен твердым органическим ДТС. Ким и его коллеги [87] представили небольшие органические молекулы, такие как Spiro, OMETAD (2,2 ', 7,7'-тетракис [N, N-ди (4-метоксифенил) амино] -9,9'-спиробифлуорен), что позволило увеличить КПД мезоскопического устройства с оптимизированной толщиной слоя TiO_2 до 9,7% в 2012 году, но перовскитный материал все еще использовался только в качестве сенсибилизатора.

Следующая важная веха была достигнута с разработкой мезо-сверхструктурированных солнечных элементов (MSSC) (см. Рисунок 38). В 2012 году Снейт и его коллеги [88] представили новую архитектуру устройства, заменив TiO_2 ЭТС на изолирующий Al_2O_3. Они продемонстрировали, что в такой структуре устройства перовскит $MAPbI_3$ может транспортировать как электроны, так и дырки без потерь эффективности (10,9% было достигнуто с каркасом Al_2O_3) по отношению к эталонному солнечному элементу с TiO_2. В MSSC перовскитная пленка использовалась в качестве полупроводникового поглотителя, что существенно отличается от концепта применения в DSSC. Затем структура устройства была оптимизирована с использованием мезоскопической конфигурации сэндвичного типа, где поглотитель перовскита был покрыт ЭТС и ДТС (рисунок 3 (а)) по аналогии со стандартными гетероструктурами. Хео и др. [89] продемонстрировал трехмерный нанокомпозит мезопористого -TiO_2 с $MAPbI_3$ с субмикронной (600 нм) толщиной и новым высокоэффективным ДТС-PTAA. Буршка и соавт. Продемонстрировали оптимизированную процедуру кристаллизации с последовательным осаждением предшественника в конфигурации мезоскопического устройства и улучшенную эффективность устройства до 15,0%. В настоящее время архитектура мезоскопического устройства стала классической для ПСЭ, позволяя устройствам с этой структурой -достигать значений КПД выше 20%.

В 2013 году Снейт и др. [90] опубликовал работу с описанием планарной структуры PSC методом термического испарения и продемонстрировал, что поглотители перовскита могут работать как высокоэффективная гетероструктура (PCE> 15%) без необходимости в сложных мезоструктурах (рисунок 3 (б)). Чтобы следовать концепции органических фотоэлектрических устройств с ДТС на прозрачном электроде, Го и др. [91] продемонстрировали первые ориентированные на контакты плоские солнечные элементы (Рисунок 3 (в)) с органическими транспортными слоями PEDOT: PSS (poly (3). , 4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат) и PCBM (метиловый эфир фенил-C61-масляной кислоты).

Фактическая классификация архитектур ПСЭ может быть разделена на две основные группы в соответствии с ориентацией транспортных уровней: «прямая» структура с ориентацией n-i-p и «инвертированная» планарная p-i-n структура. Эти группы могут быть далее разделены на мезоскопическую и планарную конфигурации (см. Рисунок 38).

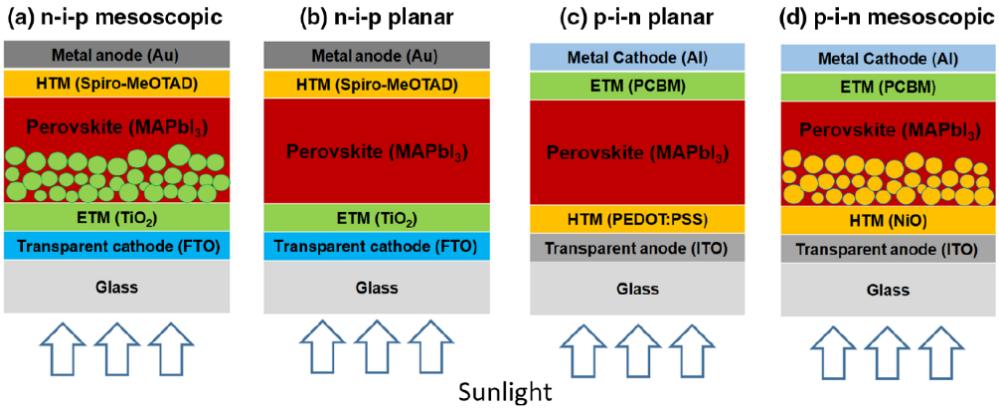


Рисунок 38 – Схематические диаграммы ПСЭ в (а) n-i-p мезоскопических, (б) n-i-p планарных, (в) p-i-n планарных и (г) p-i-n мезоскопических структурах [92]

Эффективность описанных архитектур устройств может превышать 20% КПД при использовании оптимизированных методов кристаллизации перовскита, модифицирования транспортных слоев и использования технологических операций пассивации [93]–[95]. До настоящего времени все рекордные значения КПД для ПСЭ [96] были достигнуты с использованием прямой мезоскопической структуры, в то время как планарные конфигурации немного ниже: n-i-p плоская структура недавно продемонстрировала 21,6% [97], а инвертированная p-i-n структура показала 20,91% [98]. Структуры PSC также могут быть реализованы в конфигурации p-n гетероструктуры (FTO / TiO_2 / Перовскит / Me), как представлено в работе группы Этгара [99], однако производительность таких архитектур не конкурентоспособна со стандартными n-i-p или p-i-n структурами.

В принципе, слой переноса заряда должен обеспечивать идеальное выравнивание энергетических уровней зоны проводимости и валентной зоны перовскита для сбора h + и e-, соответственно (см. Схематическое изображение полосы на рисунке 5). Отсутствие омических потерь в гетеропереходах обеспечит высокие значения Uxx, поскольку его значение связано с разницей между квазиуровнями Ферми (QFL) транспортных слоёв. Для идеальных условий в PSC (рис.39) QFL постоянны по всей перовскитной пленке, а разность между ними – напряжение разомкнутой цепи (рис. 21) [100]. Как отмечалось ранее, диффузионные длины в перовските для обоих типов зарядов могут превышать толщину пленки перовскита. В этом случае на напряжение разомкнутой цепи может влиять безызлучательная рекомбинация в объеме и на границах с транспортными слоями. [100].

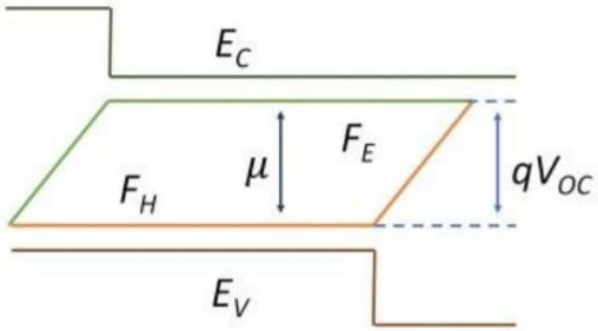


Рисунок 39 – Схема работы идеального перовскитного солнечного элемента

1.6.4 Нестабильность электродных контактов в перовскитных солнечных элементах

Металлы, в качестве непрозрачных электродов для ПСЭ, такие как Ag, Au, Cu, Al образовывают окислительно-восстановительные пары со слоем перовскита, даже реагируя с PbI_2 [101]. Некоторые из них окисляются и разрушаются в присутствии реакционноспособных расплавов полииодида, образующихся при разложении перовскита в видимом свете. [102], [103] Таким образом, хотя некоторые металлы могут быть стабильными по отношению к структуре перовскита, но почти все из них реагируют с продуктами разложения перовскита, такими как HI, MAI, CH3I и I_2, которые могут быть получены даже в инкапсулированном ПСЭ.

Для разрушений, вызванных контактом с металлом в PSC, различают три основных механизма, каждый из которых приводит к значительному снижению производительности устройства: (1) галогенид-анионы диффундируют к металлическому электроду, разъедая металл и приводя к дефициту галогенидов в перовскитном поглощающем слое (рисунок 6

(а), [104] (2) металл диффундирует при активации света и / или тепла в перовскитную пленку, потенциально образуя изолирующие галогенидные частицы или дефектные состояния в объеме или на границе раздела перовскита (рис. 39) , рисунки б и в).[105] (3) металлические контакты образуют окислительно-восстановительную пару с Pb_2 + в слое перовскита, ускоряя потерю галоидных частиц и образуя Pb_0. [101]

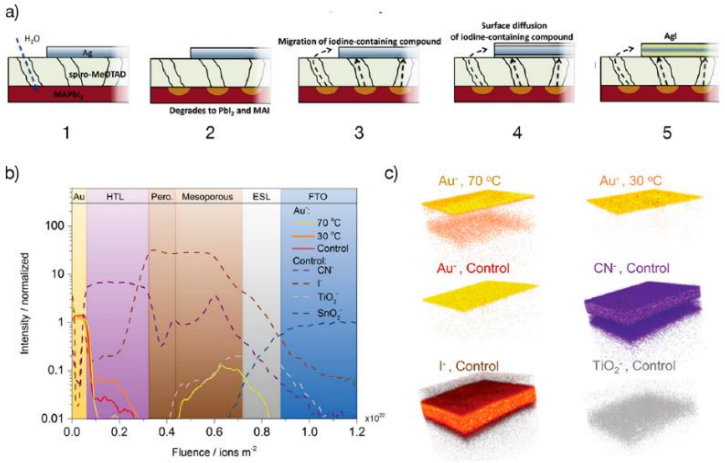


Рисунок 39 – (а) Схематическое детализирование реакции металлического электрода с галогенидами / галогенами, созданными в результате разложения перовскита влагой [104]; (б) Профиль TOF-SIMS, показывающий диффузию Au в пленку перовскита после нагревания при 70 ° C при освещении, с соответствующей трехмерной элементной картой

1.6.5 Проблемы перовскитных солнечных элементов с углеродными электродами

Одной из наиболее важных нестабильностей на границе разделов гетеропереходов в ПСЭ является диффузия металла в объем транспортных и поглощающих пленок, что приводит к коротким замыканиям, повышенному уровню безызлучательной рекомбинации и образованию комплексов металлов. В качестве альтернативы обычно используемым металлическим электродам, таким как Au, Ag, Al, Cu, использовался проводящий углерод, обеспечивающий, вместе с перовскитом 2D / 3D, очень стабильную работу в режиме генерации максимальной мощности (> 10000 часов стабильной работы устройства) [106]. В общем, в конструкциях устройств с углеродными электродами учитывается следующий набор: FTO / компактный каркас TiO_2 / мезо-TiO2 / ZrO_2 или Al_2O_3 / перовскит / углерод [107], [108] (см. рисунок 40). В этой конфигурации все слои печатаются и затем спекаются, а перовскит просачивается впоследствии. Типичная толщина для угольных электродов находится в диапазоне нескольких мкм (рис. 40). Данная конфигурация устройства несовместима с использованием ДТС на поверхности перовскита, а отсутствие

блокирования электронов на аноде увеличивает скорость рекомбинации и снижает эффективность устройства с уменьшением Uxx и высоким последовательным сопротивлением [109].

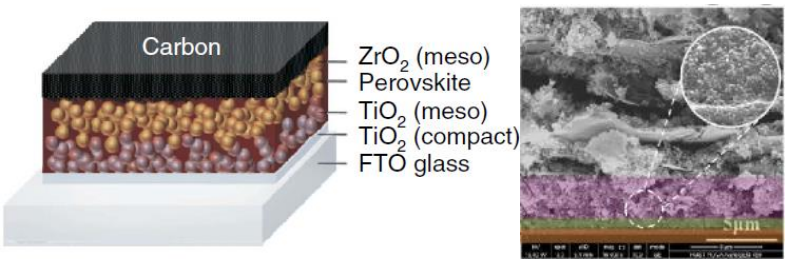


Рисунок 40 – Схема и торцевое сечение ПСЭ с угольным углеродным электродом

Кроме того, осаждение углеродных слоев образует плохой контакт с перовскитной пленкой, что влияет на сбор дырок [110], и как следствие на контактное сопротивление. Перспективным решением технологической проблемы нанесения углеродных электродов для перовскитных солнечных элементов является использование углеродных нанотрубок. Принципиально, слои УНТ используются в фотопреобразователях ввиду относительно высокой проводимости, химической стабильности и механической гибкости[10], [111], [112]. Обычно УНТ используются для анодных контактов nip архитектур ПСЭ, по причине их большого значения работы выхода ~5 эВ. Однако для применения в pin структурах существуют две основные проблемы, которые ограничивают их использование. Одним аспектом является несоответствие уровней энергии между работой выхода УНТ и уровней (LUMO) для стандартно используемого электронно – транспортного материала PCBM. Другим негативным фактором является плохая адгезия на интерфейсе PCBM / УНТ. Обе вышеуказанные проблемы сильно ограничивают эффективность сбора зарядов на катодном электроде и снижают производительность устройства. Далее будут разобраны наиболее успешные примеры использования УНТ в качестве катодного электрода в ПСЭ. Жу и соавторы представили архитектуру инвертированного ПСЭ с высокоэффективным ДТС – NiO и УНТ в качестве катода[113] (см. рисунок 41). В ходе работ авторы продемонстрировали КПД лучших устройств на уровне ~ 11%, со значениями U_{xx} – 0,95 В; $J_{кз}$ ~18,7 мА/см$^{-2}$; FF ~0.61. Кроме того, изготовленные устройства продемонстрировали повышенную стабильность по сравнению с опорным образцами с катодом из серебра (сохранение более 85% исходного КПД после 500 ч старения в различных условиях, в том числе длительное воздействие воздуха).

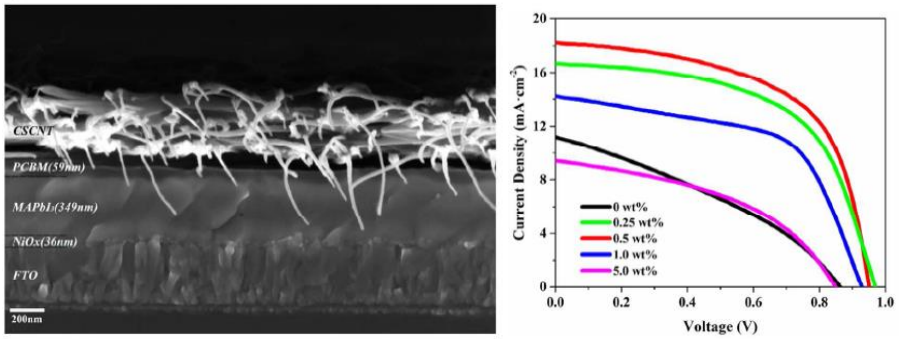


Рисунок 41 – Торцевое сечение инвертированных ПСЭ с УНТ катодом, выходные характеристики полученных устройств

Проведенный анализ по результатам статьи Жу показал, что полученные выходные характеристики солнечных элементов имеют достаточно низкое значение фактора заполнения ВАХ, вызванное низким шунтирующим сопротивлением и высоким последовательным сопротивлением. Высокие утечки и наличие шунтов вызвано проколами электронно-транспортного слоя и повышенного рекомбинационного тока, так как УНТ проникают в объем фото- поглощающего перовскитного слоя (как это показано на торцевом сечении рисунка 42). Вместе с тем, использован тип УНТ с поверхностным сопротивлением ~400 Ом/кв[114], что естественно не обеспечивает низкоомного контакта с электродом.

Также перспективные результаты по интеграции электрода УНТ в ПСЭ были показаны в работе Джеона[115]. В ней была использована аналогичная архитектура устройства, но с дырочно-транспортным слоем PEDOT:PSS (см. рисунок 42).

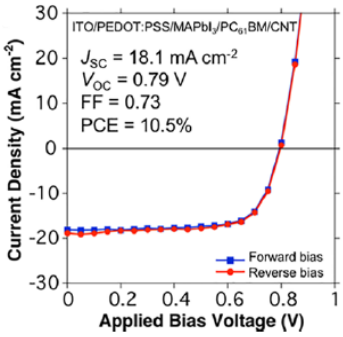


Рисунок 42 – ВАХ ПСЭ с УНТ катодом

Анализ выходных характеристик по данной работе показал, что использование одностенной конфигурации УНТ позволяет достигать высоких значений фактора заполнения благодаря низкому поверхностному сопротивлению - ~100 Ом/кв.

1.7 Органические солнечные элементы с УНТ электродами

1.7.1 Принцип работы органических солнечных элементов

Проявление повышенного интереса к полупроводниковым полимерам обусловлено, с одной стороны, успехами физики и техники неорганических полупроводников, которые поставили вопрос о создании новых материалов с полупроводниковыми свойствами, а с другой стороны, успехами синтеза полимеров с разнообразными физико-химическими свойствами, обеспечивающими их широкое применение в технике[116].

В течение последних лет значительное внимание было уделено преодолению технологических и материальных барьеров с целью разработки органических фотовольтаических приборов (OPV – ОФУ или ОСЭ) с сопоставимой экономической эффективностью, приближенной к неорганическим солнечным батареям. Основная причина развитие данного направления - желание повысить эффективность преобразования мощности к уровням, которые являются значимыми в контексте глобального энергообеспечения.

Для того чтобы реализовать технологию ОСЭ с низкой себестоимостью, необходимы разработки устройств, которые включают в себя: эффективность более 17%[96], высокую стабильность от деградации в реальных условиях, новые оптически активные материалы, и разработку новых подходов изготовления. В целях удовлетворения таких жестких требований, научным исследованиям и разработкам в OPV нужно обеспечить повышение длины диффузии экситонов, которая является одним из факторов,—снижающим эффективность преобразования энергии[117] (L_D менее 100 нм).

Принципиально процесс преобразования солнечного света в электричество в органических солнечных элементах описывается следующим образом: Материал с шириной запрещенной зоны в видимой области поглощает фотоны, что переводит электроны из основного состояния в возбужденное, генерируются пары электрон-дырка (экситоны) (рисунок 43). Экситоны диффундируют к границе донор-акцептор, где распадаются на свободные носители зарядов после преодоления энергии связи, после чего движутся к соответствующим электродам под действием внутреннего электрического поля, что приводит к генерации фототока (рисунок 44)[118] .

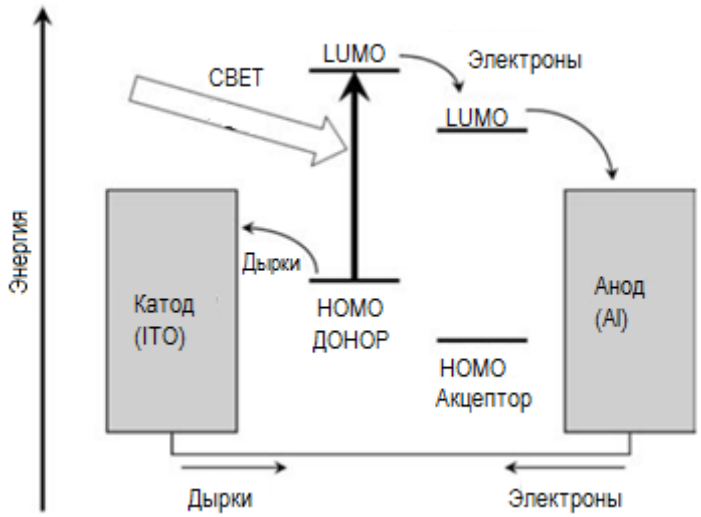


Рисунок 43 – Генерация свободных носителей заряда под действием света

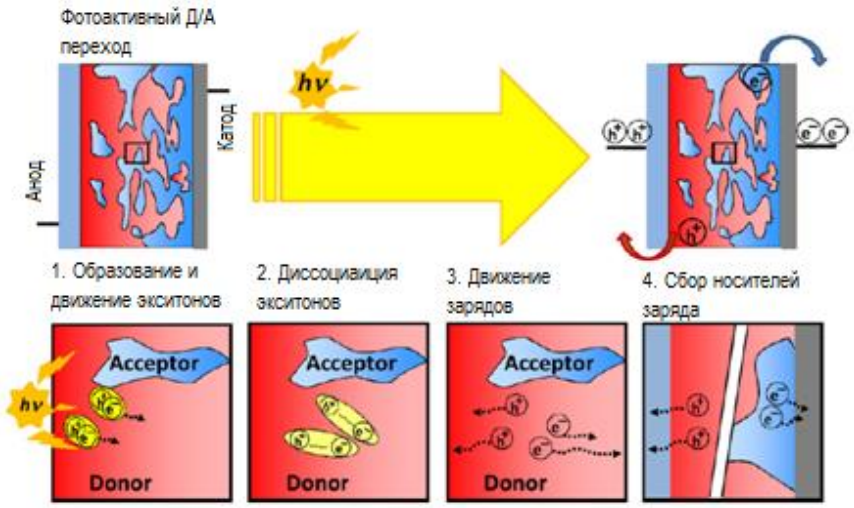


Рисунок 44 – Генерация свободных носителей заряда под действием света

Из-за сильного взаимодействия электронов с фононами в органических материалах фото-физика отличается от неорганических полупроводников и еще до конца не изучена. Одним из основных отличий является то, что фото - возбуждение в этих материалах не приводит к автоматической генерации свободных носителей заряда, сначала идет генерация пары электрон-дырка (экситона) с энергией связи около 0.4 эВ ([119]). Эти экситоны должны быть разделены (или диссоциировать) до их движения через слой полупроводника и сбора на электродах. Диссоциация может происходить на границе раздела между донором электронов и электронным акцептором. Чем больше эта площадь контакта, тем больше экситонов могут добраться до него и разделиться на свободные носители заряда. Кроме того, небольшая длина диффузии диапазон экситонов (как правило, около 10 нм [120]) по сравнению с толщиной пленки, необходимой для поглощения, обычно > 100 нм, сделало

труднодостижимой практическое воплощение создания органического солнечного элемента с высокой эффективностью преобразования энергии.

Фотогенерация заряженных частиц через фотовозбуждение обычно требует разделение зарядов между цепями полимеров, что наиболее эффективно происходит при поляризации перперпендикулярно к основной полимерной цепи [121]. Гораздо лучшее понимание процессов физики генерации экситонов разобрано в неорганических системах. Энергия связи E_b неорганических экситонов, по оценкам, составляет около 16 мэВ, что означает, что возбуждения проявляются преимущественно при низких температурах (где kT становится малой по сравнению с E_b).

Энергия связи E_b в экситонах органических полупроводников на данный момент является ориентировочной величиной с энергией связи не больше, чем 0.4 эВ. Тем не менее, ясно, что смещение между *HOMO* и *LUMO* уровнями *D / A* материала необходимо для экситонов, чтобы диссоциировать при комнатной температуре[120], а также встроенное поле между электродами (разница W_f должна быть более 0.4 эВ).

Стандартной архитектурой ОФУ является структура объёмного гетероперехода, когда фото активный слой устройства представляет собой разупорядоченную смесь фаз донора и акцептора. Сильной стороной этого типа структуры является большая площадь перехода *D/A*, смешивание происходит ~~в~~ практически в молекулярном масштабе, который позволяет достичь хорошего контакта *D – A* молекул, а, следовательно, большинство экситонов (как предполагается) достигнет гетероперехода. Типичная структура такого типа СЭ представлена на рисунке 45.

Основной проблемой этого типа структур является:

1) Технологическая сложность создания объемного гетероперехода, где любой дефект – центр рекомбинации, потенциальный барьер, электронная ловушка и пр.
2) Также необходимо контролировать морфологию бленд слоя для снижения потерь, при контакте A с анодом или D с катодом.

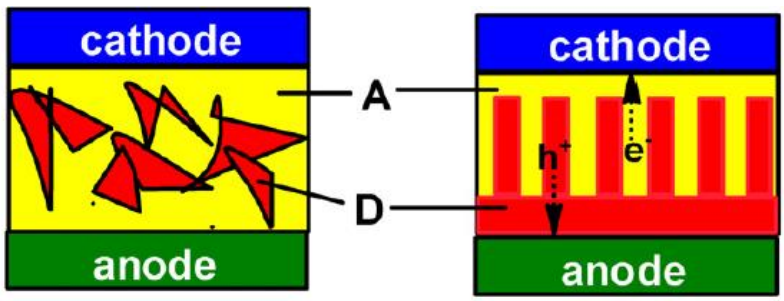


Рисунок 45 – Реальный и идеальный гетеропереход ОСЭ

Стоит отметить, что данный тип архитектуры имеет наибольший КПД, достигнуты значения порядка 16%, так как у такого типа перехода максимальная площадь контакта донора и акцептора, что увеличивает концентрацию неосновных носителей заряда при диссоциации экситонов на границе раздела. Ещё одним уже технологическим преимуществом данного типа дизайна ячейки является несколько упрощенная схема нанесения активных слоев, когда в одном растворе содержится донорно-акцепторная смесь, и процесс нанесения рабочего слоя происходит однократно. Однако, такие результаты требуют большого технологического задела, производственного опыта варизонных структур, а также большого объема работ по подбору оптимальной толщины слоя поглощения[120].

Основным механизмом потерь в данной архитектуре при переносе заряда к электродам является:

- Межмолекулярные барьеры (например, большие расстояния для процесса прыжков).
- Внутри молекулярные барьеры (например, искажение *СОН* – сопряжений вдоль полимерной цепи).
- Супер-молекулярные структурные дефекты (например, "мертвые "агрегаты в смесях).
- Формирование блокирующих контактов на электродах.
- Ловушки носителей заряда, которые могут привести к рекомбинации или созданию объемных зарядов, которые ограничивают ток НЗ.

За последние пять лет, органические фотоэлектрические устройства приблизились в качестве нового конкурента к солнечным батареям на кремнии. В частности, объемно-гетеропереходная архитектура (*BHJ или ОГП*), в которой светочувствительный слой состоит из смеси бинепрерывных доноров электронов и акцептора электронов, позволило достигнуть эффективность преобразования энергии около 8%. В основном внимание сосредоточено на электрон донорных полимерах (р-типа) на основе тиофена, 1,3,2-бензодитиазолы, пирроло (3,4-с) пиррол-1,4-дионы, бензо (1,2-В; 3,4) - дитиофенах и и пр.

Отметим, что многие другие молекулярные соединения, которые, как было доказано подходят в качестве фотоактивных пигментов в солнечных ячейках, также могут представлять интерес. Среди тех, которые стоит отметить: сквуарины, хинакридоны, комплексы с переносом заряда, и, большое количество различных мероцианинов и азопигменты. Многие красители являются коммерчески доступными от поставщиков для копирующей промышленности (ксерографии), такие как Sintex, и красители лазерной печати Kodak.

Подавляющее большинство исследований по всем типом архитектур ведется с использованием органического полупроводника – фуллерена C_{60} и его производных PCBM (HOMO = -6.1 эВ, LUMO = -3.7 эВ), фуллерен обладает высокой электропроводностью ~10^{-8} См/м[122] и подвижностью зарядов ~10^{-3} $см^2/(В*с)$[123] для органических полупроводников, вместе с тем обеспечивает максимально возможно низкие потери при переносе зарядов и рекомбинации носителей заряда в архитектуре с ОГП.

1.7.2 Использование углеродных материалов для электродов в ОФУ

Эффективность преобразования энергии (PCE) лучших органических солнечных элементов превысила значение в 15%, что делает технологию ОПВ потенциально конкурентоспособной на рынке[124], [125].Тем не менее, в работе устройства все еще есть проблема, связанная с использование электродов, которую необходимо решить - диффузия электрода в объемный гетеропереход ОФУ.

Стандартно используемые металлические электроды, такие как Al и Ag, подвержены деградации поверхности раздела вследствие диффузии кислорода и воды между зернами металла. Кроме того, металл может проникать в фотоактивный слой и образовывать металлоорганические соединения. Было проведено достаточное количество исследований для решения этой проблемы, однако до сих пор не представлена полностью стабильная конфигурация ОФУ со стабильным контактом металла с органическим полупроводником [126], [127].

Далее будут представлены наиболее перспективные подходы внедрения углеродных УНТ в ОФУ, благодаря своим металлическим и полупроводниковым свойствам такой материал можно использовать в качестве электрода, дырочного / электронного транспортного слоя, донора или акцептора, описанных в недавних обзорах [128]–[130]. Формально УНТ могут быть использованы для любых приложений, но практические показали значимые ограничения в различных условиях. Использование угольных электродов в данном обзоре не рассматривается ввиду невозможности использования высокотемпературных процессов обработки с тонкопленочными гетероструктурами органических полупроводников.

1.7.3 Замена непрозрачного электрода в ОФУ углеродными материалами

Как известно, УНТ могут быть использованы в качестве катода для сбора электронов благодаря возможности варьирования величины работы выхода. В этом случае

полупрозрачная конфигурация устройства может быть изготовлена с использованием проводящих оксидов в условиях асимметрии работы электрода. Показательными примерами применения такого устройства являются цветные ячейки BIPV и вспомогательные ячейки для тандема, где два прозрачных электрода необходимы для параллельного соединения. Концепция полупрозрачного, «оконного» солнечного элемента была представлена Ill Jeon и соавторами [131] с легированием n-типа и p-типа аэрозольного синтезированного ОСУНТ в PTB7: устройство ОГП PCBM с инвертированной структурой, показанной на рисунках 46,47.

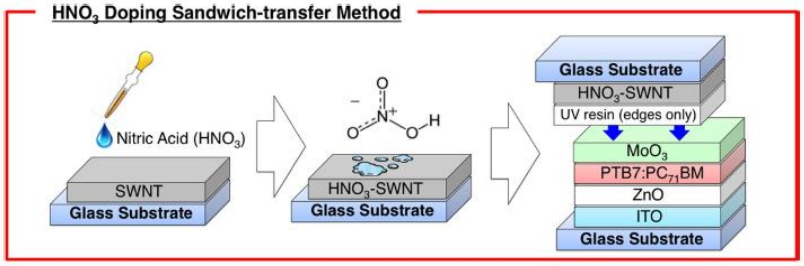


Рисунок 46 - Схема процесса переноса УНТ на структуру ОФУ[131]

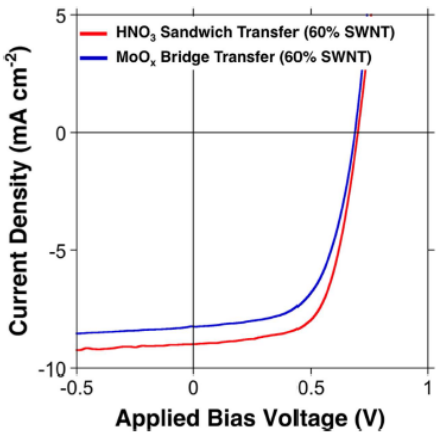


Рисунок 47 – Кривые ВАХ ОФУ с 60% прозрачных УНТ [131]

Новые методы «сэндвич-переноса» с легированием УНТ при помощи HNO_3 и «бридж-переноса» с MoO_x прослойкой дали высокую производительность выходной ячейки - более 4%. Наилучший результат был продемонстрирован со стабильной легирующей примесью MoO_x для анода ОСУНТ, ламинированного сверху ячейки в качестве заднего электрода. Кук и соавторы представили другую архитектуру с катодом СОУНТ, легированным n-типом[132]. Авторы показали изготовление параллельного монолитного тандема с полупрозрачным средним электродом УНТ. Работа выхода

электрона из катода была выровнена для сбора электронов из акцептора PCBM посредством электрохимического стробирования в структуре устройства.

1.7.4 Использование УНТ в качестве ЭТС для ОФУ

Среди прочих надежд, связанных с использованием углеродных нанотрубок для применения в pin солнечных элементах, была замена акцепторов фуллерена в объемном гетеропереходе. Тем не менее, исследователи в основном сосредоточились на этой концепции в первом десятилетии 2000-х годов, что является очень важным научным направлением. В нескольких работах было установлено, что ОСУНТ может образовывать гетеропереход с сопряженным полупроводниковым полимером (обычно P3HT, рисунок 48)[133].

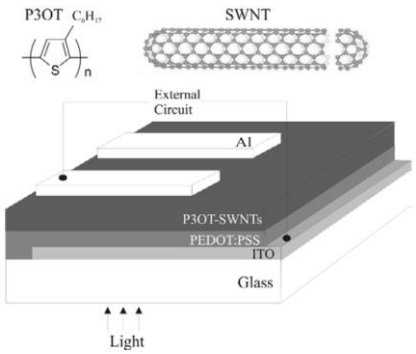


Рисунок 48 - Схематическая структура устройства исследуемых сопряженных полимер-нанотрубок солнечных элементов, а также химическая структура материалов, используемых для активного слоя[134]

В ранних работах исследователи получили очень низкую производительность устройства малой площади контакта полупроводникового материала с УНТ металлического типа SWCNT. Кимакис и со-авторы [135] получили только 0,06% КПД с низким значением $J_{кз}$ <1 мА / см^2. Кроме того, нанесение ОСУНТ из жидкости требует точного расчета, поскольку пучки УНТ имеют тенденцию к агрегации, образуя центры рекомбинации или пути короткого замыкания, эмпирически установлено, что %1% вес является граничным значением для работы устройства без критического воздействия на работу ОГП ОФУ. Эта же исследовательская группа разработала специальные процессы для улучшения морфологии ОГП с внедрением УНТ[134]. Наилучшие рабочие характеристики устройства были получены после отжига при 120 ° C, образуя оптимальную перколяцию P3HT с ОСУНТ типа HipCo, в результате чего было получено 0,22% PCE (рисунок 49). Возможно, лучший результат включения ОСУНТ в качестве акцептора

представлен в работе Рена и соавторов. [136]. Исследовательская группа проанализировала все предыдущие усилия и опыт в этой области и сформулировала основные подходы к повышению эффективности. Во-первых, был проведен точный синтез и очистка одностенных углеродных нанотрубок для извлечения материала полупроводникового типа с узким распределением в трубках диаметром 1,2-1,7 нм. Затем ученые предоставили расчет физической модели для идентификации зависимости между концентрацией ОСУНТ и выходными параметрами, такими как Uxx, ток короткого замыкания Jкз, Rs, Rsh и т. д. Наконец, авторы экспериментально обнаружили, что чистый полупроводниковый ОСУНТ демонстрирует наилучшие характеристики при 3% мас. с 0,72% PCE, аномально высоким Uxx V1 B и 26% IQE пиками в инфракрасной области (рисунок 50).

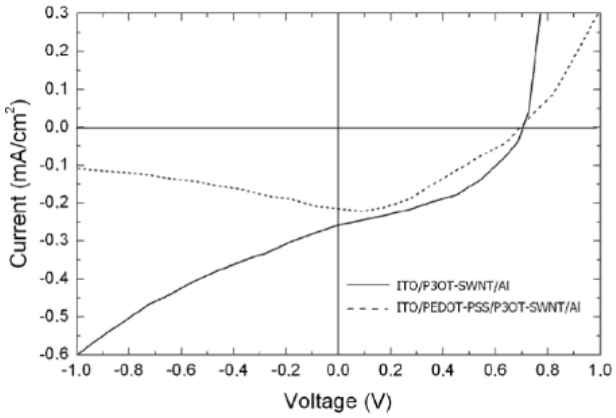


Рисунок 49 - BAX при освещении AM1,5 для ячейки ITO / P3OT-SWNT с межфазным слоем и без него (PEDOT: PSS) между электродом ITO и фотоактивным материалом

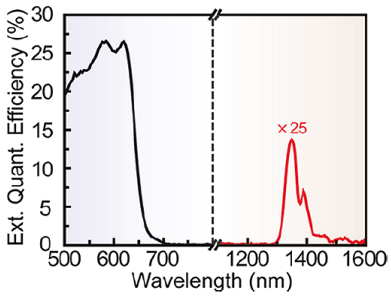


Рисунок 50 - Внешняя квантовая эффективность устройства, с вкладом поглощения УНТ

Выводы по литературному обзору и постановка задач исследования

Анализ литературного обзора по тематике проблем использования ионного затвора для тонкопленочных полупроводниковых структур показал преимущества и перспективы использования режимов аккумуляции для повышения концентрации носителей зарядов в неорганических, органических, двумерных полупроводниковых материалах, а также электродов с высокой плотностью инжекции порядка ~10^{13}-10^{15} $см^{-2}$ при использовании низких напряжений смещения – порядка единиц вольт. Более того, данные исследования, в которых описаны результаты по модуляции свойств материала по переходу из состояний изоляторов и полупроводников в металлы и сверхпроводники дают основания заключить об универсальности применения эффектов легирования на контакте с двойным электрическим слоем ионного затвора для любых тонкопленочных полупроводниковых устройств. Конструктивно интеграция ионного затвора в структуру полупроводниковых устройств не налагает существенных технических сложностей по аналогии с использованием стандартных оксидных диэлектриков (нанесёнными вакуумными процессами), благодаря высоким значениям электрической емкости материалов ионных жидкостей, достигающей ~10^{1} мкФ/$см^{2}$. Нелинейное распределение электрического поля в ионных жидкостях, описываемое моделью Гуи - Чэпмана- Стерна, дает возможность использовать ионные затворы без строгой зависимости к толщине в сравнении с оксидными диэлектриками с линейной зависимостью распределения потенциала по объему, благодаря образованию внешней плоскости слоя Гельмгольца, обеспечивающие формирования ДЭС для легирования в электростатическом или электрохимическом режимах, позволяющее интегрировать ионный затвор в вертикальных и горизонтальных архитектурах тонкопленочных устройств. При выборе ионной жидкости для легирования в ДЭС особенно важно учитывать значения проводимости, емкости и окна электрохимической стабильности, среди прочих перспективным выглядит выбор ионных жидкостей аммониевых катионных групп – DEME - N, N-диэтил-N-метил-N- (2-метоксиэтил) аммоний. Данная конфигурация является широко используемым ионно-жидкостным диэлектриком для устройств с ДЭС из-за его большого окна электрохимического потенциала стабильности ~6 В.

Рассмотрение областей использования ионного затвора для устройств тонкопленочной электроники показало перспективность использования режима зарядок для фотопреобразователей 3-го поколения на основе гибридных перовсиктных и органических полупроводников. На данный момент, направление развития области

высокоэффективных стабилизированных солнечных элементов на основе перовскита и органических материалов имеющих низкую себестоимость осложнено технологическими ограничениями использования углеродных электродов. Неметаллические электроды на основе углеродных материалов показали отсутствие деградации контактов метал-полупроводник в сравнении со стандартными материали тыльных конктов СЭ – Ag; Au; Cu; Al. Вместе с тем, широко используемые угольные электроды, наносимые методом печати требуют высокотемпературной обработки и имеют проблемы адгезии с органическими полупроводниками. Перспективной альтернативой угольным электродам является использование УНТ, которые возможо наносить используя методы сухой ламинации. Однако использования УНТ для стабилизированных pin архитектур тонкопленочных фотопреобразователей тоже имеет ряд ограничений обусловленных свойствами материала:

1) глубокое положение работы выхода УНТ (-5.0 - -4.7 эВ) не позволяет их эффективно использовать в качестве катода для органических солнечных элементов, так как не обеспечивается встроенное поле, вызванное разностью работ выхода с прозрачным электродом ITO (Wf=-4.7 эВ);

2) не обеспечивается омичность перехода у электронно-транспортных органических полупроводников (положение зоны проводимости (или НСМО) ~ - 3.9 эВ - -4.2 эВ) с УНТ;

3) большое поверхностное сопротивление УНТ ~ десятков Ом/кв не позволяет обеспечивать низкое контактное сопротивление в солнечном элементе по сравнению с металлическими электродами.

Поэтому мотивацией данной диссертационной работы стало исследование возможностей ~~методов~~ легирования в ДЭС ионного затвора для перспективных p-i-n фотопреобразователей на основе перовскитных и органических полупроводников с электродами на основе УНТ без использования вакуумных процессов для изготовления устройств.

Объектом данного исследования является новая архитектура тонкопленочных перовскитных и органических фотопреобразователей с углеродным электродом на основе УНТ и интегрированным ионным затвором, нанесенным без применения вакуумных процессов за счёт снижения потенциальных барьеров и поверхностного сопротивления в двойном электрическом слое. Для солнечных элементов использовались твердотельные структуры; органических гетеропереходов доноров P3HT, PTB7, акцепторами PC60BM, C60; планарных структур первоскитных солнечных элементов с фотоактивным слоем

CH3NH3PbI3 и электронно-транспортными материалами C60, C70, PC60BM. Изучались режимы работы мульти-интерфейса фотопреобразователей с интегрированным ионным затвором в различных режимах для электростатического легирования транспортных слоев и регулировка работы выхода электрода УНТ.

ГЛАВА II. Методики исследований, описание свойств материалов и структур устройств

2.1 Свойства УНТ используемых в работе

В ходе экспериментальных работ по исследованию перовскитных и органических солнечных элементов использовались углеродные нанотрубки в качестве электрода устройств, представленные в двух конфигурациях: одностенные (ОСУНТ) и многостенные (МСУНТ). Свойства каждого типа УНТ будут описаны далее.

Для проведения экспериментов использовались многостенные углеродные нанотрубки в качестве электрода с большой работой выхода (около – 5 эВ) с прозрачностью более 40 %. Многостенные углеродные нанотрубки (УНТ), предоставленные Институтом НАНОТЕК Университета Техаса в Далласе, выращивались в виде леса на подложке SiO_2 методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) в кварцевом реакторе (рисунок 51). Тонкая пленка железа на поверхности подложки используется в качестве катализатора и участвует для образования зародышей зерен карбидов. В реактор подавалась смесь газов: 60% гелий (4000 $см^3$/мин); водород 67,7% (2000 $см^3$/мин); 29,2% ацетилен (400 $см^3$/мин). Параметры реакционного пространства устанавливаются следующим образом: левая часть камеры – 840 $^{\circ}$C, центральная часть - 730°C, правая часть – 725 $^{\circ}$C. Процесс роста длится от 5 до 8 минут.



(а) (б)

Рисунок 51- а) установка ХОГФ для роста углеродных многослойных углеродных нанотрубок, б) кварцевый реактор с кремневой подложкой

Рост происходит перпендикулярно к плоскости подложки, образуя лес углеродных нанотрубок. Высота леса достигает 350 мкм. Полученные образцы формируют ориентированную плоскость полотна, образуя соединение с торцами к соседним волокнам из-за ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Полученные полотна обладают высокой прочностью, гибкостью, удельной электрической проводимостью ~1500 Ом на квадрат и прозрачностью около 57% для волны 550 нм в неполяризованном свете (рисунок 52).

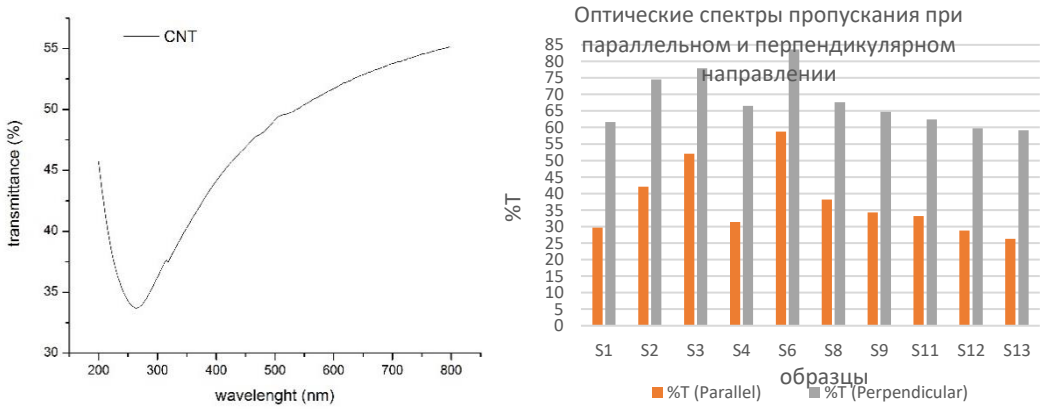


Рисунок 52- Оптический спектр пропускания полотна многостенных углеродных нанотрубок

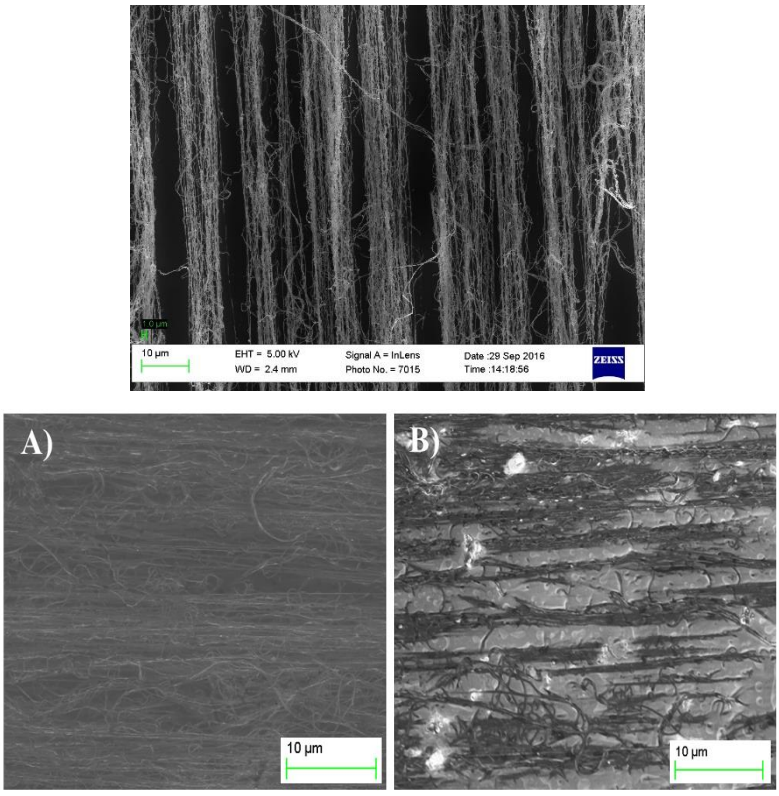


Рисунок 53 – СЭМ снимки МСУНТ полотна для использования в качестве ионного затвора

Для нанесения слоев УНТ использовалось механическое вытягивание и ламинация, как это представлено на рисунке 54.

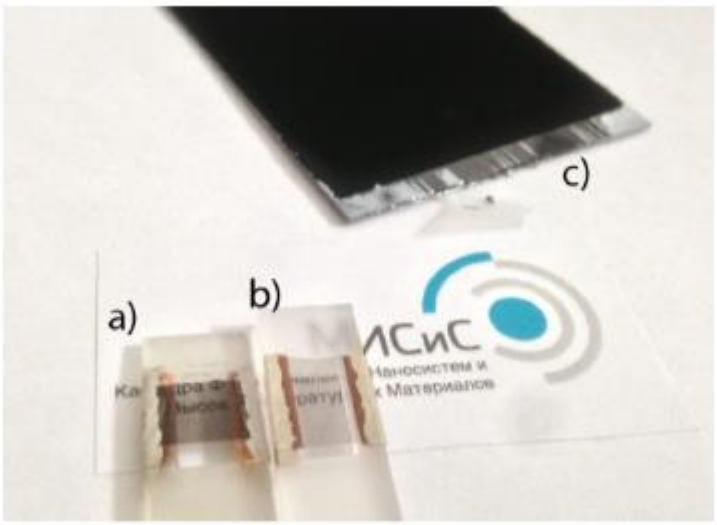


Рисунок 54 – Вытягивание и ламинация леса МСУНТ для электродов солнечных элементов

Одностенные углеродные нанотрубки были предоставлены научной группой профессора А.Г. Насибулина Сколковского института науки и технологий. ОСУНТ представляли собой смесь металлических и полупроводниковых УНТ в виде свободно стоящего леса (рисунок 55), синтезированного аэрозольным методом .

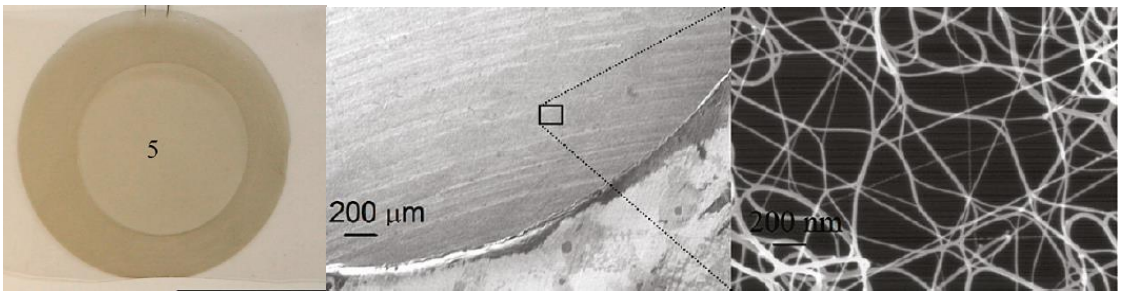


Рисунок 55 – Внешний вид и СЭМ снимки ОСУНТ, использованные в данной работе

Данный материал обладал поверхностным сопротивлением 84 Ом/кв и светопропусканием >90 % и 57% для волны 550 нм в неполяризованном свете.

2.2 Свойства ионной жидкости используемой в работе

Для изготовления ионного затвора и интеграции в устройства в данной работе использовалась ионная жидкость DEME – BF_4 (Тетрафторборат N, N-диэтил-N-метил-2-метоксиэтил-аммония, схема молекулы представлена на рисунке 56) производства IO-LI-TEC (Япония).

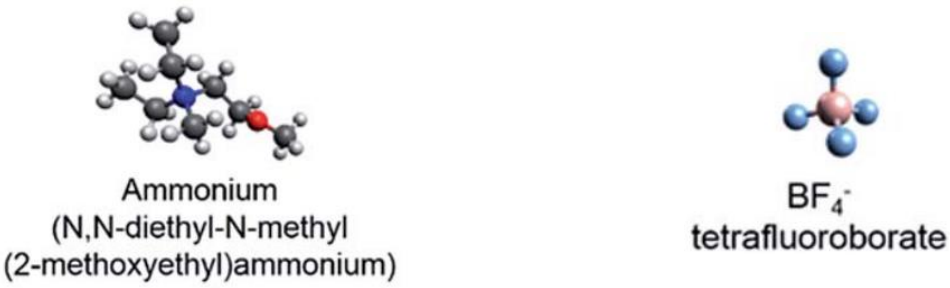


Рисунок 56 – Вид молекулы ионной жидкости DEME- BF_4, используемой в данной работе

Основные физические и электрофизические параметры ионной жидкости DEME- BF_4 представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физические параметры ионной жидкости DEME BF_4

Параметр	Значение
Химическая формула	$C_8H_{20}BF_4NO$
Цвет	Прозрачный
Температура плавления	9 °C
Температура стеклования	-95 °C
Плотность	1.18 г/см^3
Вязкость	1200 мПа*с
Проводимость	1.24 мСм/см
Электрохимическое окно стабильности	6.00 В
Анодный лимит	3.0 В
Катодный лимит	3.0 В

2.3 Материалы для перовскитных и органических солнечных элементов

Для изготовления органических и перовскитных солнечных элементов использовались следующие реагенты, растворители и прекурсоры.

Все органические растворители - диметилформамид (DMF), диметилсульфоксид (DMSO), хлорбензол (CB), изопропиловый спирт (IPA) были приобретены и использованы в безводном состоянии, чистотой не менее 99.8 % у компании Sigma Aldrich и использованы в том виде, в котором они были получены. Солнечные элементы были изготовлены на покрытом In2O3: Sn (ITO) стекле ($R_{поверх.}$ <7 Ом/кв) от компании Zhuhai Kaivo (Китай). В качестве дырочно- транспортного материала использовался органических полиэлектролит PEDOT: PSS (Поли (3,4-этилендиокситиофен) -поли (стиролсульфонат)) (пр-во компании Hereaus, Германия).

Свойства органического полупроводника p-типа - PEDOT:PSS, использованного для изготовления перовскитных и органических солнечных элементов:

— Удельное сопротивление 500-5000 Ом · см;

— Содержание твердых веществ от 1,3 до 1,7 мас.% (в деионизированной воде);

— Вязкость 5-12 мПа*с;

— PEDOT: PSS соотношение 1:6;

— Распределение размера частиц D90 = 100 нм; D50 = 80 нм;

— Работа выхода 5,0 - 5,2 эВ.

В качестве электронно- транспортного слоя использовался органический полупроводник n- типа на основе фуллерена C60, а также его функционализированная модификация – фениловый эфир C60 масляной кислоты – PCBM. Свойства органического полупроводника n-типа PCBM, используемого для перовскитных и органический устройств:

— Химическая формула C72H14O2;

— CAS № 160848-22-6;

— HOMO / LUMO HOMO = -6,1 эВ, LUMO = -3,7 эВ;

— Молекулярный вес 911 г / моль.

Материал, с чистотой 99.5 % был приобретен у компании ООО «ФОМ материалы» (Россия).

В качестве фото поглощающих материалов органических солнечных элементов использовались полимеры P3HT и PTB7 (оба приобретены у компании Solarmer, США).

Свойства органического полимера p-типа P3HT:

— Полное название - Поли (3-гексилтиофен-2,5-диил);
— CAS № 104934-50-1;
— Химическая формула $(C_4H_2S)_{n;}$
— Молекулярный вес 32,400;
— HOMO / LUMO HOMO = -5,2 эВ, LUMO = -3,2 эВ.

Свойства органического полимера p-типа PTB7:

— Полное название Поли [[4,8-бис [(2-этилгексил) окси] бензо [1,2-b: 4,5-b '] дитиофен-2,6-диил] [3-фтор-2 - [(2-этилгексил) карбонил] тиено [3,4-b] тиофендиил]];
— CAS № 1266549-31-8;
— Пик поглощения - 682 нм.

Для фотопоглошающего слоя перовскитных солнечных элементов был использован состав $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$). Данная композиция была изготовлена при растворении двух солей прекурсоров – иодида свинца (PbI_2), и иодида метил амина (MAI). Йодид свинца был приобретен от ООО «Ланхит» (Россия) с чистотой 99,999%. Йодид метил аммония (MAI), чистота 99,99% от был приобретен у компании GreatcellSolar (Австралия).

Для измерений выходных характеристик перовскитных и органических солнечных элементов были изготовлены опорные образцы сравнения (референты) с металлическим катодом. В качестве катода использовался алюминий чистотой более 99.999 %.

2.4 Методика измерений выходных характеристик солнечных элементов и оптических свойств отдельных слоев

Измерение вольтамперных характеристик солнечных элементов, токи зарядки ионного затвора и сопротивление электродов УНТ проводилось с использованием программируемого источника-измерителя тока-напряжения Keithley 2400 SMU (США). Шаг напряжения составлял 23,5 мВ и использовался для каждой развертки со временем установки значения10^{-2} с. Световые характеристики солнечных элементов измерялись при стандартных условиях освещения 1.5AMG и 100 мВт / $см^2$ с использованием солнечного имитатора Newport ABB (откалиброванного с помощью сертифицированной ячейки Si и спектального измерителя освещенности). Измерение внешней квантовой эффективности проводилось на установке QEX10 пр-ва компании Mesurement PV (Канада) в области 350-

850 нм. Оптическое поглощение и светопропускание было измерено на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC (диапазон длин волн 190 - 3200 нм) при комнатной температуре.

2.5 Подготовка и дизайн подложек с проводящим анодом ITO

Подложки из стекла марки Soda Lime с напылением буфферно -диффузионного слоя SiO_2 20 нм и прозрачным электродом индий-титан-оксида (ITO) предварительно очищали при обработке в ультразвуковой ванне 40 (40 КГц) в течении 15 минут в ряде растворителей: толуол, ацетон, изопропиловый спирт (все марки ОСЧ).

Ощищенные подложки высушивались в потоке азота и помещались под УФ лампу глубокого ультрафиолета (218 нм) для активации поверхности в течении 30 минут и снижения угла смачивания для последующего нанесения растворов.

2.6 Изготовление структур перовскитных солнечных элементов

Перовскитные солнечные элементы изготавливались в p-i-n ориентации на стеклянных подложках ITO с архитектурой, представленной на рисунке 57.

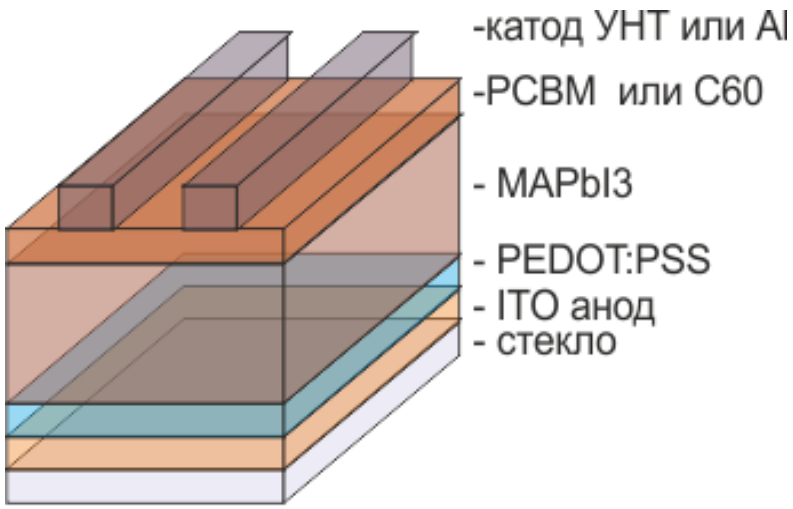


Рисунок 57 – Схема p-i-n перовскитного устройства

В качестве подложки использовали стекло с ITO покрытием со следующими характеристиками: ρ_{sheet} ~ 10 Ом/ кв, архитектура подожки – пикселированная, представлена на рисунке 58.

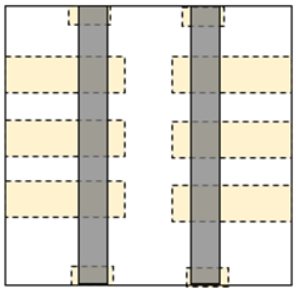


Рисунок 58 – Пикселированная подложка ITO

Толщина полос ITO-2,8 mm, Al - 3 мм, солнечные элементы работают только под площадью, закрытой двумя электродами. Площадь одного пикселя – 0,084 см^2.

Дырочно – транспортный материал PEDOT:PSS в водной дисперсии перед нанесением фильтровался через субмикронный фильтр (0,45 μm, PVDF).

Режим нанесения PEDOT:PSS:

на активированную поверхность ITO капельно наносился проводящий полимер PEDOT:PSS. Подложка раскручивалась на центрифуге в течении 60 секунд при скорости вращения 3000 оборотов в минуту. Затем подложка с нанесенным слоем полимера помещалась в бокс с инертной средой на нагревательную плитку и выдерживалась при температуре 150 ˚C в течении 10 минут.

Все операции по нанесению слоев структур перовскитных солнечных элементов после центрифугирования ДТС проходили в перчаточном боксе в инертной среде азота очищенной до показателей <1 ppm по содержанию O_2 и H_20.

Для приготовления прекурсора перовскита метиламин йодид растворяли в смеси GBL:DMSO (в отношении 7:3 по объему) до достижения концентрации 1,2М. Полученным раствором заливали навеску йодида свинца при интенсивном перемешивании и нагреве при 60 ˚C в течении 6 часов до полного растворения. Полученную смесь отфильтровывали в субмикронном шприцевом фильтре (0,22 μm, PTFE) за 5 минут до нанесения. Режим нанесения и кристаллизации перовскитного слоя $MAPbI_3$:

После отжига слоя PEDOT:PSS подложка охлаждалась до комнатной температуры и помешалась на центрифугу для нанесения слоя перовскита. Прекурсор перовскита капельно наносился на слой PEDOT:PSS. Подложка раскручивалась до 1000 оборотов в минуту и вращалась в течение 20 секунд, затем скорость вращения резко поднималась до 5000 оборотов в минуту и на ячейку впрыскивались 350 микролитров толуола с помощью микродозатора инициирования процесса кристаллизации за счет резко снижения растворимости солей прекурсоров в присутствии антирастворителя. Далее подложка отжигалась при температуре 100 ˚C с выдержкой в течение 10 минут.

Для приготовления раствора PCBM навеску растворяли в дихлорбензоле до концентрации 15 мг/мл при интенсивном перемешивании и нагреве при 60 ˚С в течении 6 часов до полного растворения. Режим нанесения слоев PCBM:

Для нанесения раствора PCBM подложка со слоями PEDOT:PSS/$MAPbI_3$ помещалась на центрифугу и раскручивалась до скорости 1000 оборотов в минуту, затем с помощью микродозатора на нее наносилось 65 микролитров раствора PCBM. Отжиг при выполнении данной операции не являлся необходимым.

В случае использования маломолекулярного соединения C60, подложка со слоями PEDOT:PSS/$MAPbI_3$ помещалась в вакуумную камеру терморезистивной системы напыления Angstrom Engineering, в которой происходило нанесение на подложку при термическом испарении материала со скоростью 0.1 А/с до искомой толщины, регулируемой кварцевым толщиномером.

Толщина полученных слоев составляла:

PEDOT: PSS – 50 нм;

$MAPbI_3$ – 450 нм;

PCBM – 40 нм.

Контроль толщины полученных слоев проводился измерениями на стилусном профилометре DEKTAK – X1; откалиброванному по сертифицированному эталонному образцу.

Для опорных образцов сравнения были изготовлены структуры солнечных элементов с металлическим электродом – Al. Для нанесения металлического электрода структуры солнечных элементов загружались в вакуумную камеру установки терморезистивного напыления Angstrom Engineering. Нанесение алюминия (чистота 99,999 %) проводилось при уровне вакуума $2*10^{-6}$ Торр, со скоростью 1 А/с.

Для сравнения производительности разработанных структур перовскитных солнечных элементов были изготовлены опорные образцы с металлическими катодами. Выходные характеристики данных устройств представлены далее на рисунке 59 и таблице 2.

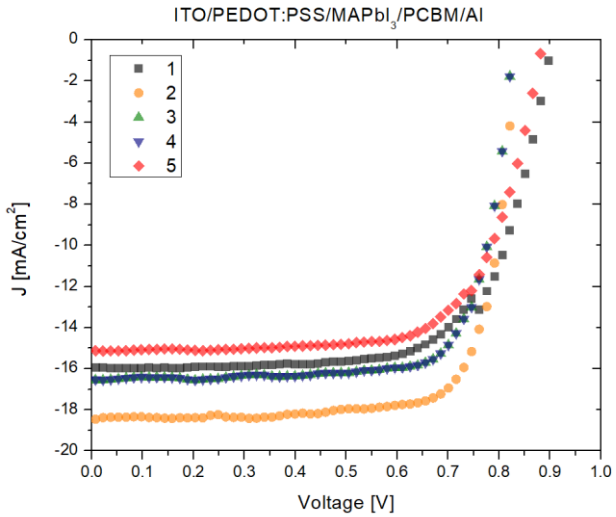


Рисунок 59 – ВАХ перовскитных солнечных элементов с металлическим электродом

Таблица 2 – выходные параметры перовситкных солнечных элементов с металлическим электродом

	Vxx, В	Jкз, мА/см2	ФЗ	КПД, %
1	0.90	15.95	0.70	9.99
2	0.84	18.46	0.77	11.87
3	0.82	16.54	0.77	10.47
4	0.90	15.86	0.67	9.60
5	0.88	15.13	0.69	9.26

Результаты исследования внешней квантовой эффективности солнечного элемента на основе перовскита представлены на рисунке 60.

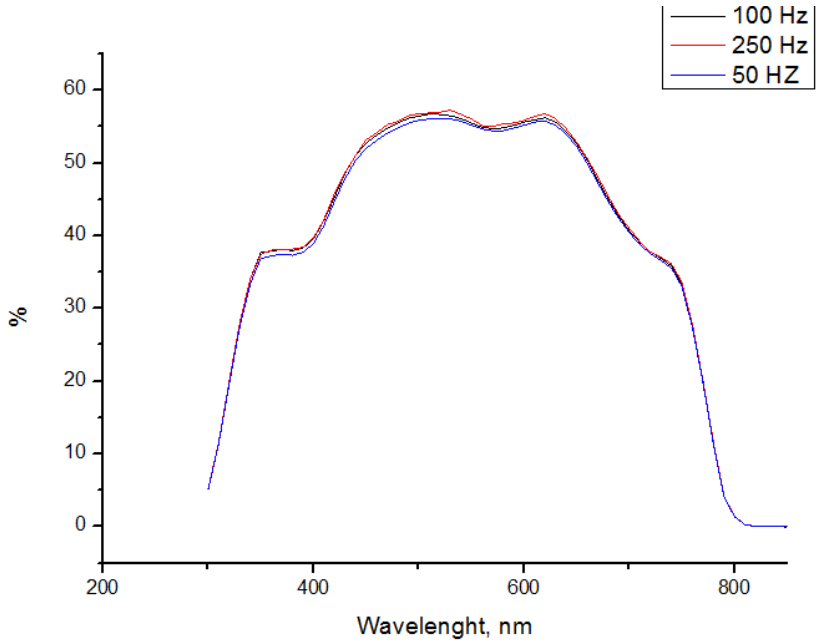


Рисунок 60 – Внешняя квантовая эффективность перовскитных солнечных элементов с металлическим электродом

2.7 Изготовление органических солнечных элементов

Органические солнечные элементы изготавливались в p-i-n ориентации на стеклянных подложках ITO с архитектурой, представленной на рисунке 61.

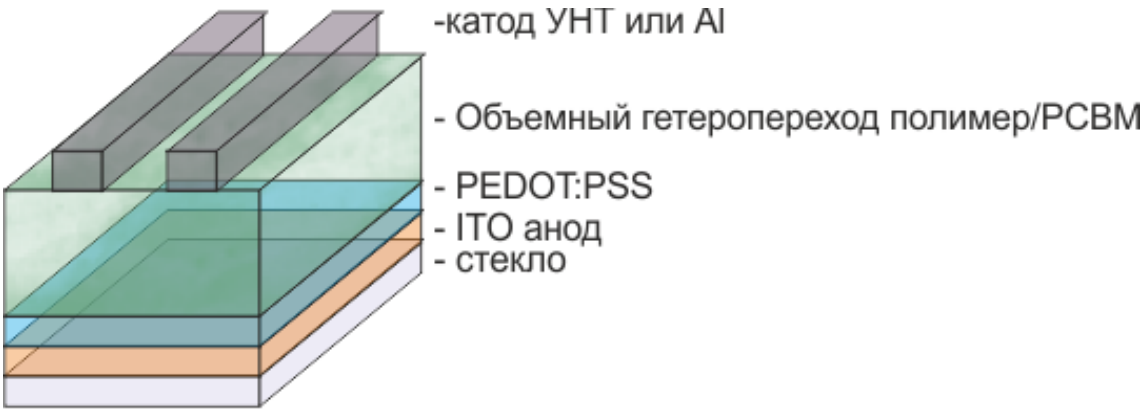


Рисунок 61 – Схема p-i-n органического солнечного элемента

В качестве подложки использовали стекло с ITO покрытием со следующими характеристиками: ρ_{sheet} ~ 10 Ом/ кв, архитектура подожки – пикселированная, представлена на рисунке 58.

Для дырочно- транспортного слоя был использован водный раствор полимера PEDOT:PSS , перед нанесением водный раствор проходил фильтрацию через 0,45 мкм тефлоновый фильтр.

Полимер PTB7 был растворен в обезвоженном хлорбензоле в концентрации 10 мг/мл, далее происходило перемешивание на магнитной мешалке в течении 60 минут, после чего в раствор был добавлен акцептор PCBM до достижения общей концентрации 25 мг/ мл и соотношения 1:1,5 по массе с донором PTB7. После раствор также перемешивался на магнитной мешалке ещё 90 минут, стоит отметить, что система PTB7:PCBM имеет отличную растворимость и не нуждается в нагревании и фильтрации перед нанесением тонких пленок.

Для композиции полимера P3HT: PCBM был изготовлен раствор 40 мг/мл (1:0,8 по массе) в хлорбензоле (обезвоженный до уровня <20 ppm H_2O при помощи молекулярного сита 3A). Перемешивание магнитным якорем в течении 18 часов при температуре 55 °C, перед нанесением раствор пропускался через фильтр 0,45 мкм PTFE.

Формирование дырочно-транспортного слоя PEDOT:PSS происходило методом spin coating при скорости вращения 3000 оборотов/мин в течение 60 с для достижения толщины 30 нм. Далее сформированная пленка была оттожена при 150 °С в течение 15 мин, после чего подложка остывала до комнатной температуры и далее была передана на нанесение фотоактивного слоя.

Фотоактивный слой PTB7:PCBM был нанесен при скорости вращения 1000 оборотов/мин в течении 60 с до достижения толщины 90 нм, после чего был помещен в камеру, проходил сушку и кристаллизацию в условиях форвакуума в течении 20 минут.

Слой P3HT:PCBM наносился в режиме 2000 об/мин в течение 60 секунд до достижения толщины менее 150-200 нм.

Напыление алюминия в качестве электрода проводилось методом терморезистивного осаждения, для создания пикселя с площадью 0,084 $см^2$ использовалась маска из стали с шириной полосы 3 мм.

Предварительная откачка камеры напыления проходила до уровня $8*10^{-7}$ Торр, непосредственное напыление было осуществлено при среднем уровне вакуума $1*10^{-6}$ Торр и программируемой подачи тока на нагреватель на уровне 1,2 А/с. Толщина напыленного металла составляла 100 нм.

Измерение выходных вольтамперных характеристик солнечных элементов было проведено при стандартных условиях измерений на солнечном симуляторе Newport класса AAA, спектр 1.5 AM Global, уровне энергетической освещенности 100 мВт/ $см^2$ в инертной среде.

Усредненные параметры ВАХ пикселя на солнечных элементах с композицией объемного гетероперехода PTB7:PCBM представлены на рисунке 62 и таблице 3, для среднестатистического образца из изготовленной серии – маркировка Average, лучший образец- best, измерения с маской- mask.

Таблица 3- Выходные параметров солнечных элементов на основе PTB7:PCBM

	Vxx, В	Jкз, мА/см2	ФЗ	КПД, %
Average pixel	0,75	13,05	0,63	6,16
Best pixel	0,75	14,81	0,60	6,69
Mask measurements	0,69	16,55	0,70	7,99

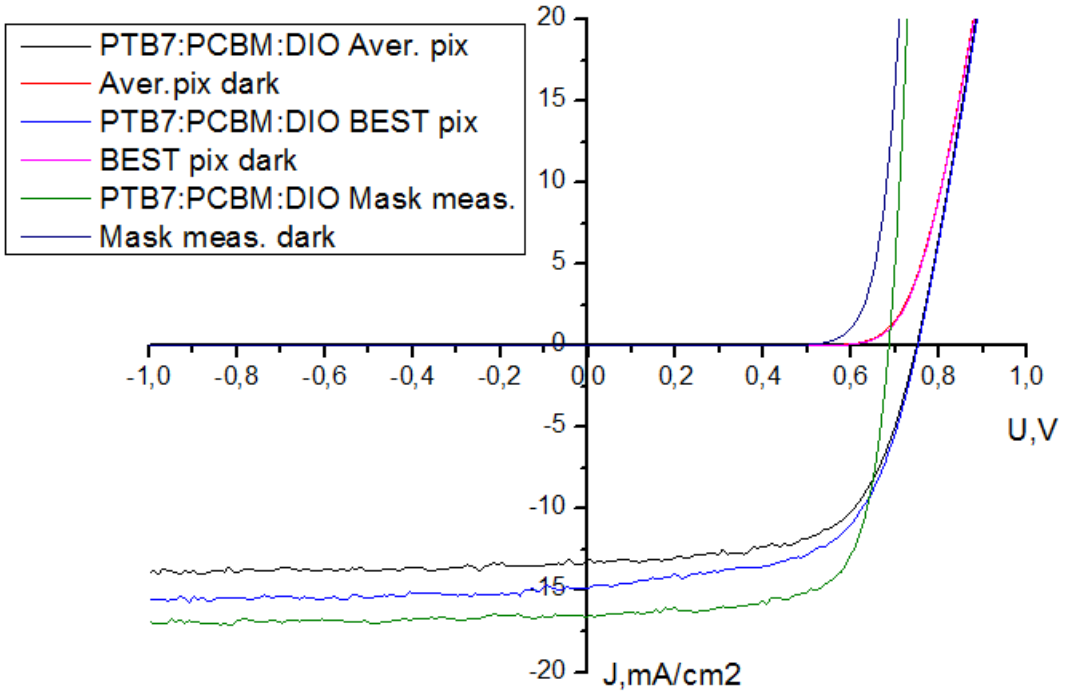


Рисунок 62 – ВАХ солнечного элемента PTB7:PCBM с металлическим электродом

Выходные данные для органических солнечных элементов системы P3HT:PCBM представлены далее на рисунке 63 и таблице 4.

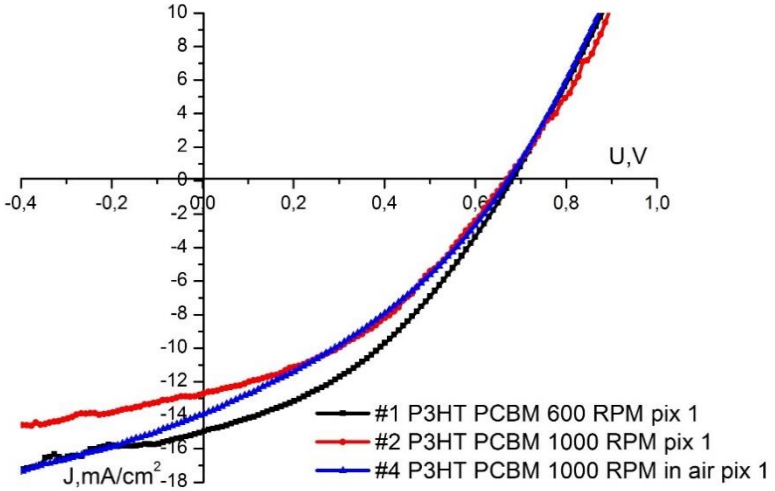


Рисунок 63– Вольтамперные характеристики СЭ на основе системы P3HT:PCBM

Таблица 4 - Выходные вольт-амперные характеристики солнечных элементов на основе P3HT:PCBM

№	Vxx, В	Jкз, мА/см2	ФЗ	КПД, %
#1	0,68	-14,951	0,41	4,12
#2	0,67	-12,697	0,39	3,31
#3	0,67	-13,922	0,34	3,17

Из анализа рассчитанных параметров выходных вольт-амперных характеристик СЭ на основе P3HT:PCBM можно сделать следующие выводы:

В целом 3-4 % КПД для системы P3HT:PCBM – достаточно неплохой результат для данной системы бленда. Повышение эффективности до 5 % станет возможно при увеличении фактора заполнения ВАХ до 0.5, что возможно при введении электротранспортного слоя между объемным гетеропереходом и алюминиевым катодом.

2.8 Ламинация УНТ электродов

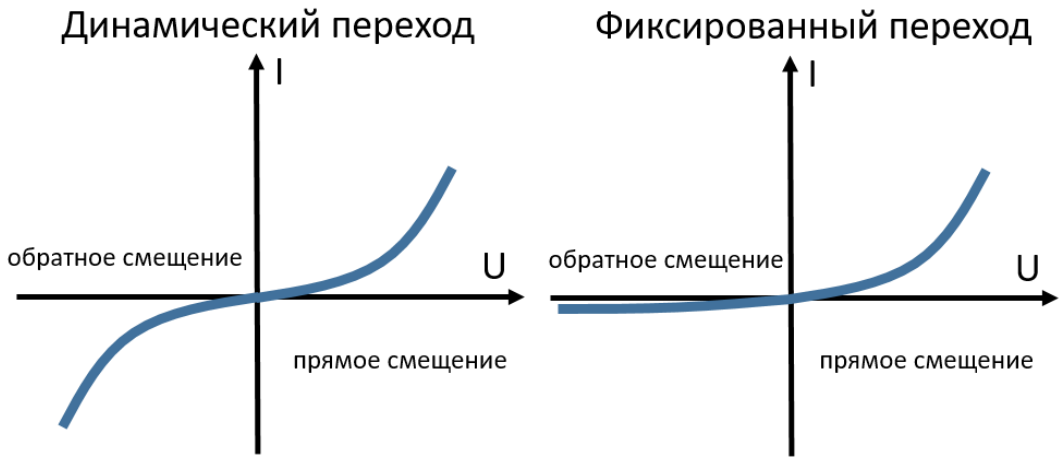
Электроды УНТ наносили путем ламинирования 1 слоя для рабочего электрода (катода) и 5 слоев для противоэлектрода (на воздухе), затем их уплотняли смачиванием обезвоженным изопропанолом (40 мкл) . Дистанция между рабочим и противоэлектродом составляла не менее 2 мм. Операция ламинирования проводилась в условиях чистой комнаты ISO 8.

Глава III. Исследования режимов работы ионного затвора со структурами УНТ

Первоначально для исследования процессов, происходящих на интерфейсе ионного затвора и устройств фотопреобразователей, были проведены отдельные исследования упрощенных структур УНТ- ДЭС ионной жидкости – DEME-BF_4. В данной главе будут описаны эффекты взаимодействия УНТ в режиме аккумуляции с ДЭС, сформированным в структуре ионного затвора DEME-BF_4. Отдельно разобран эффект изменения сопротивления многостенных и одностенных типов УНТ при разной полярности подаваемого смещения на ионный затвор, исследованы заряд/разрядные характеристики на УНТ обкладках ионного затвора.

Процесс электростатического индуцирования зависит от начального распределения ионов в устройстве, поэтому время включения будет зависеть от ионной проводимости в слое или объёме полупроводника. Это может ограничивать потенциальные применения использования ДЭС и электролитов в принципе, поскольку для некоторых приложений полупроводниковых устройств необходимо особое быстродействие, быстрое включение / выключение. Кроме того, электрохимические процессы на контакте ДЭС - полупроводник могут быть динамическими и обратимыми. Распределение ионов может ослабить их собственное состояние и происходить в реверсивном порядке. При прохождении данного эффекта возможно «сбрасывание» электростатического индуцирования (вид характеристики динамического перехода представлен на рисунке 64а), и появление необходимости для нового включения электрохимического цикла[137]. Такая повторяющаяся электрохимическая реакция может уменьшать срок службы устройств при деградации органических слоев с потерей свойств при остатках радикалов, присоединении функциональных групп и т.п. К примеру, во многих матричных дисплеях, где используется активная матричная архитектура органических и электрохимических светодиодов с применением полиэлектролитов, конфигурация устройств требует приложение стабильного обратного смещения. Для фотовольтаических устройств предпочтительно фиксированное распределение ионов. Ионное распределение, которое требует постоянного смещения вперед, не обеспечит электрическое поле, необходимое для разделения носителей заряда (рисунок 64б). Для достижения этих целей необходима аккумуляция носителей зарядов в определённом профиле для образования фиксированного перехода. Вследствие этого для установления фиксированного распределения ионов и образования перехода с аккумулированным профилем носителей заряда необходимо время

установления цикла, поэтому процесс аккумуляции с использованием ионного затвора требует процессов зарядки и разрядки во временных интервалах[137].



(а) (б)

Рисунок 64 – Вид вольтамперной характеристики динамического перехода (а) и фиксированного перехода ДЭС - полупроводник

3.1 Изменения поверхностного сопротивления в режимах аккумуляции ДЭС ионного затвора

Для измерения поверхностного сопротивления слоя углеродных нано трубок и исследования влияния процессов аккумуляции в ДЭС на проводимость были разработаны и изготовлены планарные структуры ионных затворов. Образцы представляли собой конденсаторы УНТ – ионная жидкость DEME-BF_4. Принципиальная схема включения описана в главе 3, и приведена здесь на рисунке 65.

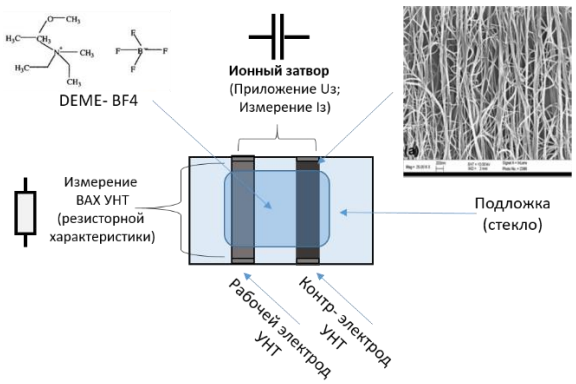


Рисунок 65 – Принципиальная схема структуры ионного затвора УНТ: DEME-BF_4 (ионная жидкость) и соответствующего подключения

Схема работы ионного затвора, в режиме аккумуляции представлена на рисунке 66. В контексте исследования проблемы легирования электронно-транспортных слоев на основе фуллеренов и снижения работы выхода УНТ для создания омических контактов с катодами в структурах p-i-n тонкоплёночных солнечных элементов использовалось образование ДЭС с индуцированием носителей зарядов n- типа. В этом случае рабочий электрод используется в качестве заземленного электрода, положительный потенциал подается на контр электрод, после чего анионы BF_4^- мигрируют на обкладки образованного конденсатора с положительным смещением, а катионы $DEME^+$ мигрируют на рабочий электрод.

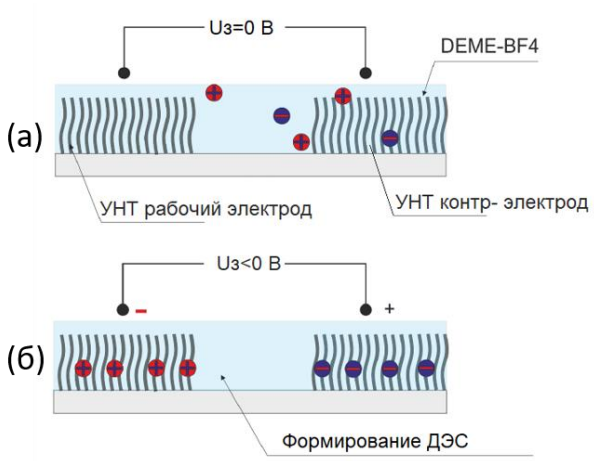


Рисунок 66 - Схема работы ионного затвора, в режиме аккумуляции

В ходе работ по исследованию режимов легирования в ДЭС использовалось два типа УНТ – многостенные и одностенные, в соответствии с описанием материалов, представленном в предыдущей главе данной работы. Последовательность измерений для определения влияния ДЭС на сопротивление слоев УНТ происходила следующим образом:

1) Измерение ВАХ полосковых структур УНТ вдоль структуры по аналогии каналу полевых транзисторов – $ВАХ_{исток\ -\ сток\ (source\text{-}drain)}$, для определения дифференциального сопротивления без контакта с ионной жидкостью;

2) Измерение ВАХ полосковых структур УНТ (исток- сток) после первичного контакта с ионной жидкостью в режиме открытой цепи ионного затвора ($U_З$= 0 В);

3) Измерение ВАХ полосковых структур УНТ (исток- сток) при положительном смещении на контр электрод в диапазоне напряжений до 2 В.

4) Измерение ВАХ полосковых структур УНТ(исток- сток) при отрицательном смещении на контр электрод в диапазоне напряжений до 2 В.

ВАХ полосковых структур МСУНТ, используемых в данной работе в структуре с горизонтальным ионным затвором DEME-BF_4 представлены на рисунках 67,68.

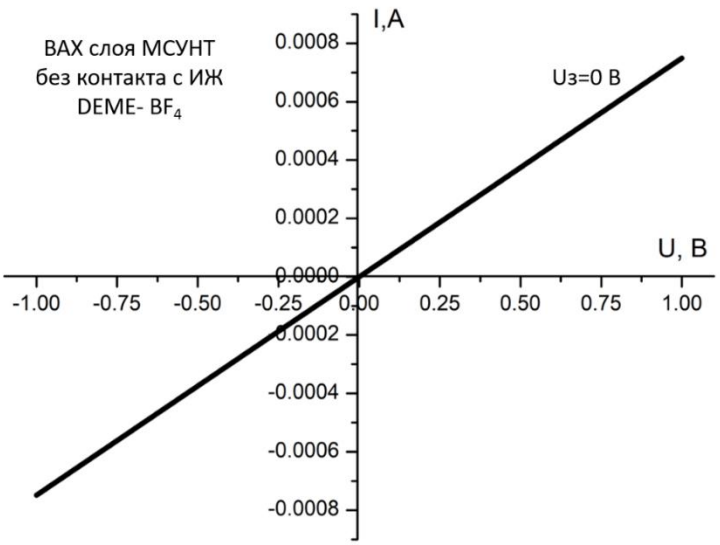
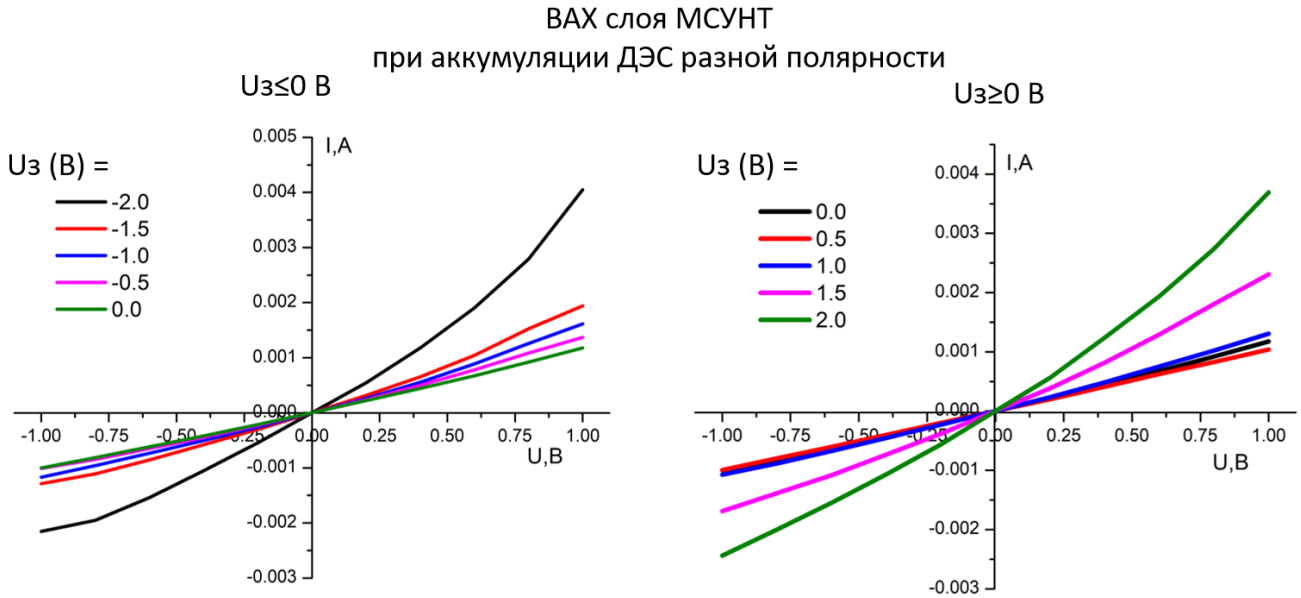


Рисунок 67 – ВАХ на МСУНТ без контакта с ДЭС

По линейному типу графика полоскового образца МСУНТ можно сказать о резисторных свойствах материала, в частности о поверхностном сопротивлении, рассчитанном с величиной 1417±97 Ом/кв для 8ми испытанных образцов по стандартной геометрии, описанной в предыдущей главе.



(а) (б)

Рисунок 68 – ВАХ слоя МСУНТ при аккумуляции ДЭС при разной полярности смещения на затворе (а) Uз≤0 В; (б) Uз≥0 В;

Анализ ВАХ для полосковых образцов МСУНТ после контакта с ионной жидкостью показывает существенные изменения в величинах рассчитанного сопротивления, а также виде полученных характеристик. После контакта с ионной жидкостью DEME-BF_4 ,было получено существенное снижения R_{sheet} до величин 758±62 Ом/кв, что говорит об увеличении проводимости УНТ за счет поверхностных и внутренних эффектов адсорбции[138] ионов DEME и BF_4, а также поверхностной поляризации [139]. Более того, тип кривой ВАХ, полученной на смещении $U_{исток\text{-}сток}$ показывает переход к нелинейной зависимости от напряжения при величинах более 1 В симметрично на прямой и обратной ветви характеристик. Такой эффект вызван миграций адсорбированных ионов при изменении приложенного смещения к полосковым образцам, поэтому крутизна ВАХ меняется при больших смещениях $U_{исток\text{-}сток}$[140]. Для более ясного рассмотрения зависимости R_{sheet} от напряжения на затворе отдельно представлен график соответствующей зависимости на рисунке 69 и таблице 1.

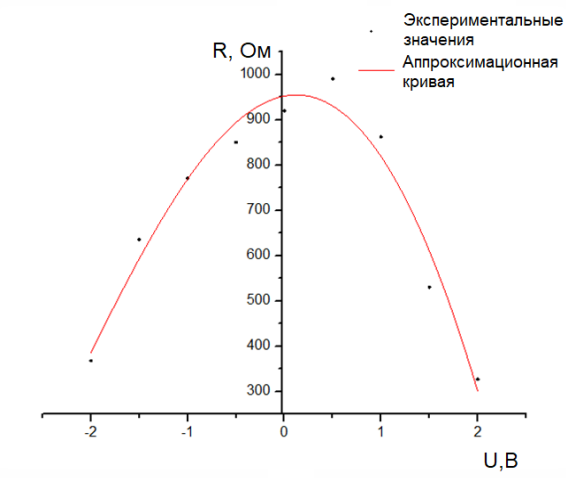


Рисунок 69 – Изменение абсолютного сопротивления электрода МСУНТ при аккумуляции разной полярности

Таблица 5 - Расчётные значения поверхностного сопротивления МСУНТ для рабочего электрода при аккумуляции с ДЭС ионного затвора

Тип углеродных нанотрубок	Напряжение на затворе, В	-2.0	-1.5	-1.0	-0.5	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
МСУНТ	ρ поверхностное, Ом/□	292.2	496.7	624.8	680.2	758.4	792.1	692.8	419.2	256.8
	% снижения сопротивления при $U_з$ = 0 В	-61.5	-34.5	-17.7	-10.3	0.0	+4.4	-8.7	-44.7	-66.1

Как можно отметить из полученных данных по расчету абсолютного сопротивления УНТ при электростатической зарядке в зависимости R_{sheet} ($U_З$) можно увидеть асимметрию относительно нулевого напряжения на затворе. Это смещение в зависимости объясняется собственными свойствами МСУНТ, а именно изначальным собственным p-типом проводимости, характерным для большинства УНТ в целом[141].

ВАХ полосковых структур ОСУНТ, используемых в данной работе в структуре с горизонтальным ионным затвором DEME-BF_4 представлены на рисунках 70,71.

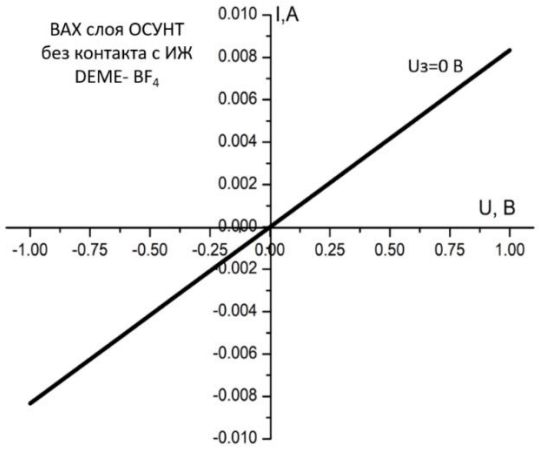
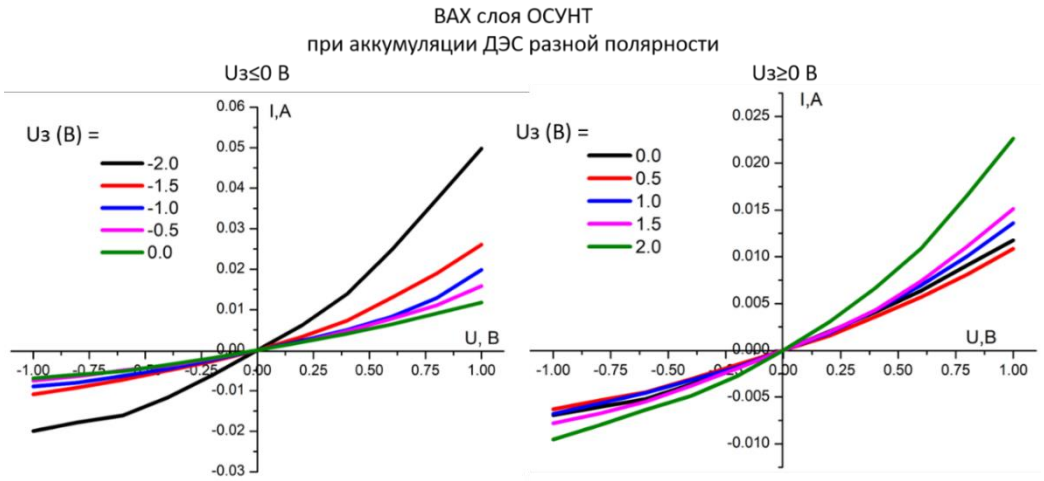


Рисунок 70 – ВАХ на ОСУНТ без контакта с ДЭС

Аналогично результатам ВАХ для МСУНТ, ОСУНТ показали линейную резисторную характеристику при приложении смещения в направлении сток-исток (рисунок 71).



(а) (б)

Рисунок 71– ВАХ слоя ОСУНТ при аккумуляции ДЭС при разной полярности смещения на затворе (а) Uз≤0 В; (б) Uз≥0 В;

График изменения сопротивления ОСУНТ в зависимости от приложенного напряжения на ионной затвор (относительно контр- электрода) представлена на рисунке 72 и таблице 6., на которой представлена аналогичная МСУНТ зависимость для ОСУНТ со смещением R_{sheet} (U_3), вызванной компенсацией собственной концентрации НЗ р-типа (обычно вызванное естественным легированием кислородом [142]).

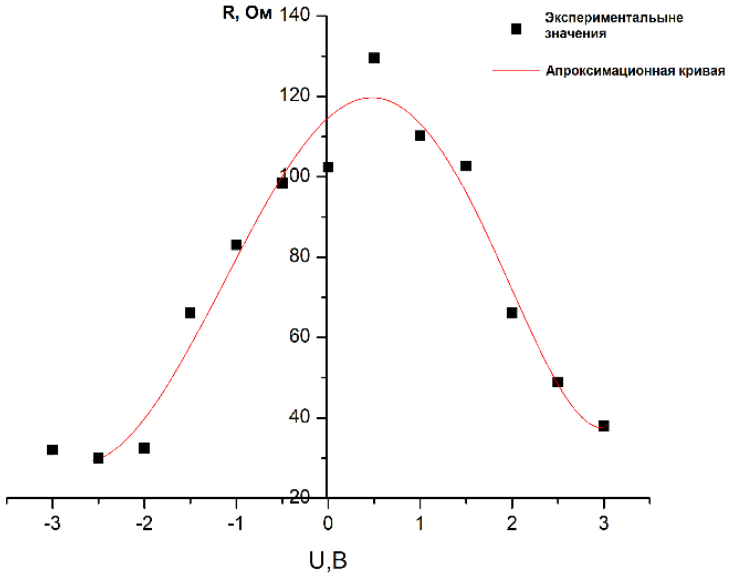
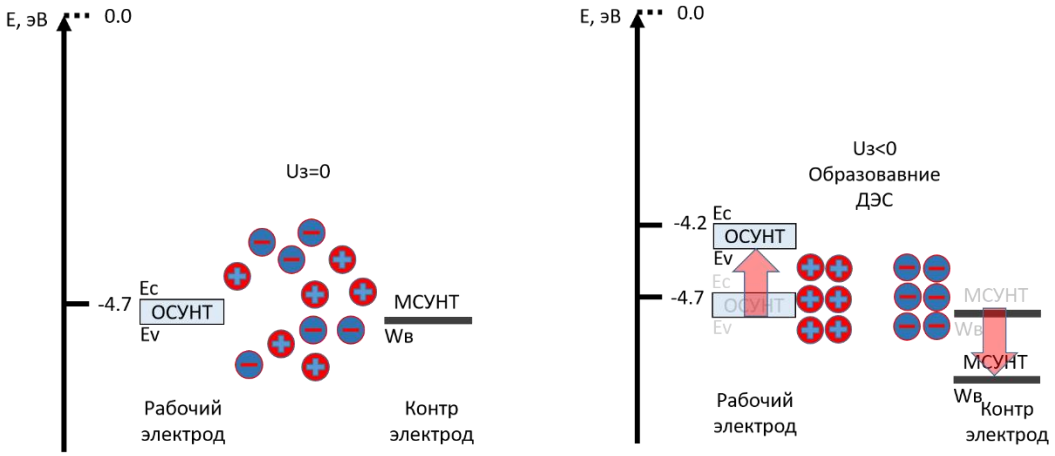


Рисунок 72 – Изменение абсолютного сопротивления электрода ОСУНТ при аккумуляции разной полярности

Таблица 6 - Расчётные значения поверхностного сопротивления ОСУНТ для рабочего электрода при аккумуляции с ДЭС ионного затвора

Тип углеродных нанотрубок	Напряжение на затворе, В	-3.0	-2.0	-2.0	-1.5	-1.0	-0.5	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
ОСУНТ	ρ поверхностное, Ом/□	25.6	24	26	52.96	66.48	78.72	81.92	103.6	88.16	82.16	52.96	39.12	30.4
	% снижения сопротивления при Uз = 0 В	-68	-70	-68	-35	-18	-3	0.00	26	-7.62	0-.29	-35	-52	-62

Как уже было отмечено, повышение смещения на затворе говорит о зарядке и самих углеродных нанотрубок при сборе противоположных по знаку ионов, в результате ВАХ нанотрубок приобретает небольшой наклон и показывает характеристику работы электрохимической ячейки, как показано на рисунке 72, данный процесс сопровождался значительным снижением сопротивления углеродных нанотрубок.



(а) (б)

Рисунок 72 – ВАХ слоя ОСУНТ при аккумуляции ДЭС при разной полярности смещения на затворе (а) Uз≤0 В; (б) Uз≥0 В;

Непосредственно скорость зарядки и соответственно темп легирования характеризует ток зарядки между рабочим и контрэлектродом из нанотрубок. В контексте рассмотрения динамики легирования n-типом при увеличении положительного смещения на контрэлектрод был измерен ток в двухэлектродной ячейке в зависимости от приложенного $U_З$ и времени. Во всем диапазоне приложенных $U_З$ ток зарядки характеризовался микро амперным уровнем и медленным уменьшением с выходом на насыщение (Рисунок 73), что означало окончание процесса зарядки. Также стоит отметить, что отсутствие пиков роста зарядного тока и выход на насыщения говорят и электростатическом характере процесса зарядки и обратимости эффекта при отсутствии потенциала.

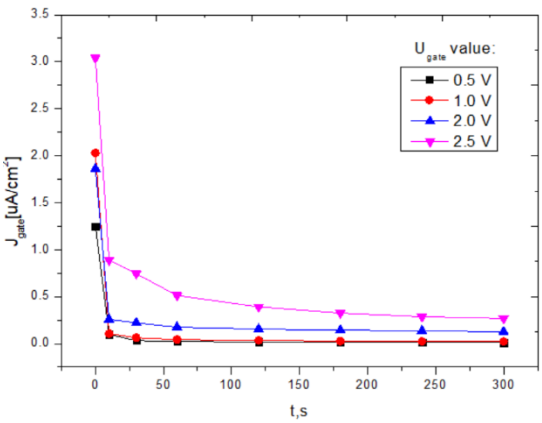


Рисунок 73 – Зарядово-временные характеристики на ионном затворе ячейки МСУНТ полосковых образцов

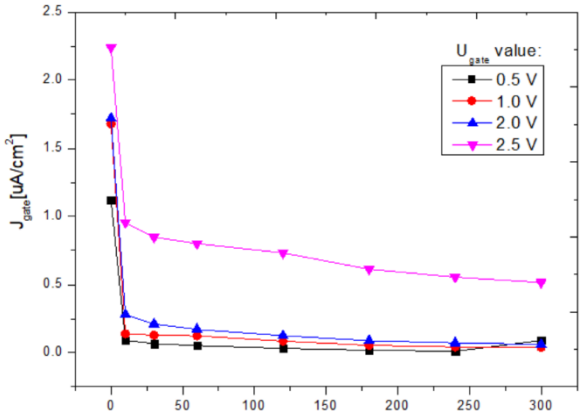


Рисунок 74 - Зарядово-временные характеристики на ионном затворе ячейки ОСУНТ полосковых образцов

В ходе измерений по ионной зарядке полосковых образцов МСУНТ и ОСУНТ было выявлено:

1) Существенное снижение сопротивления при приложении смещения на затвор при разных полярностях, а именно снижение R_{sheet} на величины более 60 % от изначальных ~758 Ом/кв для МСУНТ и >65% для ОСУНТ от изначальных ~ 88 Ом/кв.
2) Изменение вида ВАХ с резисторной зависимости на нелинейную при смещениях на затворе >1.5 В.
3) Временные характеристики зарядового тока в ДЭС, которые характеризуются резким увеличение тока при увеличении смещения и насыщением в течении 300 с для стандартной геометрии полосковых образцов и ионного затвора.

Первичный анализ выходных данных по обработке слоев УНТ в ДЭС показал эффекты увеличения проводимости образцов и перспективность интеграции структур ионного затвора в тонкопленочные преобразователи. В следующем разделе данной работы будут представлены результаты внедрения УНТ катода с ионным затвором для p-i-n перовскитных солнечных элементов.

ГЛАВА IV. Интеграция ионного затвора в p-i-n перовскитный солнечный элемент

4.1 Концепция тройного интерфейса взаимодействия с ДЭС при аккумуляции n-типа на катоде для pin ПСЭ

В настоящее время наиболее эффективные структуры перовскитных солнечных элементов представляют собой мезоскопические архитектуры n-i-p, для которых требуется мезопористый и компактный электронно-транспортный слой TiO_2[143], [144]. Несмотря на то, что такая структурная концепция устройства была реализована в технологии крупномасштабной печати DSSC и перовскитных n-i-p модулей [145], эта конфигурация ограничивает технологические возможности изготовления солнечных батарей на гибких подложках из-за использования процессов высокотемпературного спекания TiO_2 (до 450 ° C)[146]. В свою очередь, дырочно-транспортные слои для большинства высокопроизводительных перовскитных солнечных элементов изготавливаются с применением маломолекулярного соединения спиро-ометада (Spiro-Ometad - 2,2 ', 7,7'-тетракис [N, N-ди (4-метоксифенил) амино] -9,9'-спиробифлуорена), который необходимо легировать специальными металоорганическими солями лития и кобальта для увеличения времени жизни и проводимости дырок[147]. В ряде работ было показано, что устройства с различными толщинами ДТС, от 200 нм до 600 нм, демонстрируют высокие значения КПД~18 % в зависимости от уровня легирования[148] солями лития. Однако именно легирующие примеси (такие как Li-TFSI) становятся основной причиной деградации интерфейсов солнечных элементов и нестабильности работы устройства по причине аккумуляции легирующих примесей на границах гетеропереходов и протекания электрохимических реакций, сопровождающихся формированием дефектных состояний – ловушек для носителей заряда. Как уже отмечалось в литературном обзоре к данной работе, контакт УНТ электрода с транспортным слоем сопровождается появлением проколов УНТ волокон в объем устройства. Увеличение толщины транспортного слоя для сохранения высоко шунтирующего сопротивления устройств при легировании материала в контексте рассмотрения n-i-p структур осложнено проблемами стабильности интерфейсов органического дырочно- транспортного материала. Поэтому использование стандартных nip архитектур для исследования режимов работы устройств с УНТ электродами не выглядит перспективным.

Другая проблема интерфейсов в гетероструктуре ПСЭ возникает со стороны фотопоглощающего слоя перовскита, который имеет высокую плотность дефектов на границах раздела из-за аккумуляции подвижных вакансий йода, избыточных ионов

катионов и возникающего сегнетоэлектрического поля с медленной поляризацией между зернами в микрокристаллическом слое[149][150]. Одним из перспективных подходов для решения данной проблемы является переход на инвертированные pin структуры и пассивация поверхности перовскита при использовании фуллеренов и их производных- C60, C70, $PC_{61}BM$ со стороны электронно-транспортного слоя[151]. В ряде работ было показано[152], [153], что пассивация фуллеренновыми материалами может эффективно повышать время жизни носителей зарядов, снижать темпы поверхностной рекомбинации и снижать плотность поверхностных дефектов - ловушек за счет проникновения к границам зерен микрокристаллического перовскитного слоя. Для p-i-n (инвертированных) ПСЭ диапазон толщины фуллереновых ЭТС устройств лежит в пределах от чрезвычайно малых величин 2.5 нм до обычно стандартно используемых 50 нм[154]. Устройства с толщиной C60 ЭТС ниже 25 нм обычно показывают низкое сопротивление шунта с уменьшенным током короткого замыкания и коэффициентом заполнения[154]. Толщина фуллеренового слоя 30-50 нм поднимает общий КПД до величин более 10 %, однако, применение толстого (более 100 нм), прочного пассивирующего слоя для переноса электронов с оптимальным уровнем проводимости в качестве аналога легированных ДТС Spiro-Ometad еще не было представлена в литературе. Тем не менее, подобный подход может быть потенциально реализован с помощью методов со- испарения с использованием легирующих молекул n-типа[155]–[157], таких как PhIm, акридиновых производных, однако, такие технологические процессы являются весьма дорогостоящими. Стандартная конфигурация непрозрачного металлического электрода также имеет целый ряд факторов нестабильности[7], [158], [159]: диффузия металла в транспортные слои и объем фото поглощающего слоя перовскита; появление микро-пузырьков в металлических пленках при терморезистивном испарении; окисление и диффузия галогенидов на границе с транспортными слоями. Большое количество надежд по решению проблемы стабильности контакта с непрозрачным электродом связано с использованием углеродных материалов, инертных к химическому взаимодействию с транспортными слоями устройства, именно на таких структурах устройство с n-i-p структурой продемонстрировало стабильность работы >10 000 часов[160]. Более того, углеродные материалы можно напечатать или ламинировать без вакуумных процессов. Кроме того, углеродный материал может эффективно использоваться для полупрозрачных солнечных элементов в форме нанотрубок, однако, как уже было описано ранее, использование углеродных электродов для p-i-n ПСЭ осложнено несоответствием положений энергетических уровней зоны проводимости ЭТМ и работы выхода.

Поэтому в данной работе мы исследуем новый подход по улучшению свойств контакта электрод-транспортный слой при аккумуляции носителей заряда в электрическом поле, т.е. снижению барьеров между энергетическими уровнями в устройстве в электростатическом режиме. Уровни энергии электрода (работа выхода, W_f) и транспортного слоя могут быть выровнены посредством воздействия межфазной поляризации и диполей, индуцированных на границе раздела ионами расплава солей при комнатной температуре.

В этой работе мы использовали комбинированный подхода к разработке устройства с интегрированным горизонтальным ионным затвором для тройного интерфейса в p-i-n перовскитном солнечном элементе для катода на основе углеродных нанотрубок, электронно-транспортного слоя на основе фуллеренов и ионной жидкости с широким окном электрохимической стабильности DEME- BF_4 для аккумуляции носителей заряда n-типа. Электрод на основе углеродных нанотрубок представляет собой сетчатую структуру микро разрешения с высокой удельной поверхностью, что имеет важное преимущество в использовании концепции ионного затвора. Высокая поверхность материалов дает возможность индуцировать высокую концентрацию носителей в электростатическом режиме. В этом случае сеть УНТ может действовать, как эффективная зарядная пластина для конденсатора на основе ионной жидкости. В свою очередь, такая концепция затвора может быть эффективно использована для взаимодействия трех функциональных составляющих разработанной архитектуры устройства, когда конденсатор размещен на поверхности полупроводника и ионная жидкость проникает через полотно УНТ в полупроводник для транспорта электронов. В данной диссертационной работе представлен новый тип инвертированной планарной архитектуры перовскитного солнечного элемента с относительно толстым для стандартных ПСЭ слоем собственного полупроводника для транспорта электронов на основе фуллеренов (до 300 нм), и перестраиваемым катодным контактом Шоттки на основе углеродных нанотрубок. В этом устройстве высокое удельное сопротивление нелегированного слоя для транспорта электронов и последовательное контактное сопротивление с катодом на основе углеродных нанотрубок снижено за счет повышения концентрации носителей зарядов n-типа в режиме электростатической аккумуляции. Использование ионного затвора продемонстрировано как эффективный инструмент для повышения выходных параметров солнечного элемента в обратимых электростатических режимах без существенных мощностных потерь при использовании малых напряжений смещения (менее 3 В). Мы сравнили структуры устройств с двумя фуллереновыми ЭТС - C_{60} и C_{70} в диапазоне толщин 200–300 нм при различных напряжениях на затворе с определением корреляции с выходными параметрами.

4.2 Структура УНТ/органический полупроводник n-типа с интегрированным ионным затвором

Первоначально были исследованы отдельные структуры электронно транспортный слой / УНТ электрод с интегрированным горизонтальными ионным затворам. Работа выхода W_f для углеродных нанотрубок составляет 4.7 – 5.0 эВ [161], что не позволяет выстраивать омический контакт с зоной проводимости фуллеренового ЭТМ для которого уровень составляет ~3.9 эВ, как это представлено на рисунке 75.

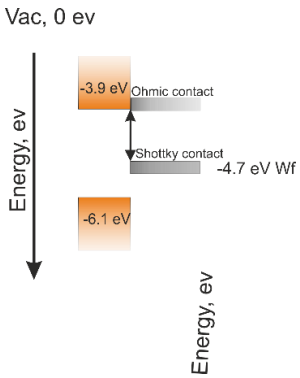


Рисунок 75 – Изображение потенциального барьера между ОСУНТ и ЭТС на основе фуллеренов

Перед полноценной интеграцией ионного затвора в архитектуру перовскитного солнечного элемента были исследованы режимы работы структур Шоттки: ЭТМ-УНТ-ионный затвор. Для определения изменений режимов работы диодов Шоттки при использовании ИЗ в структуре ОСУНТ и электронно – транспортных материалов на основе фуллеренов С60/С70 были исследованы характеристики ВАХ. Устройства в архитектуре ИТО (электрод)/ЭТС/ОСУНТ – ИЗ были изготовлены планарной конфигурации, как показано на рисунке 76.

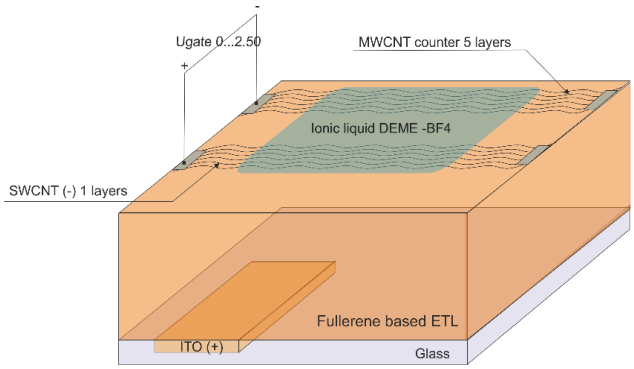


Рисунок 76 – схема архитектуры устройства диодов Шоттки фуллереновых ЭТС – УНТ- ИЗ

При проведении эксперимента предполагалось, что использование ионного затвора в режиме аккумуляции n- типа на стороне ЭТС позволит существенно снизить контактное сопротивление перехода, снизить потенциальный барьер (рисунок 31), а также увеличить концентрацию носителей заряда в слое собственных полупроводников C_{60} и C_{70}, исследуемых в данной работе.

Образование омического контакта на переходе ОСУНТ- ЭТС (на основе фуллерена) для инжекции электронов возможно при снижении потенциального барьера 0.8 эВ, который возникает из – за разницы положения НВМО ЭТС и работы выхода ОСУНТ (рис.75). Также, использование слоев (порядка 100 нм) электронно транспортных материалов большой толщина (порядков сотен нанометров) на основе фуллеренов с изначальной концентрацией электронов порядка $N_e \sim 10^{13}$ см$^{-3}$ характерно высоким сопротивлением слоев и сниженным временем жизни, что существенно влияет на контактное сопротивление и характер работы гетероперехода в целом. Поэтому исследование характеристик тройного интерфейса взаимодействия ЭТС-ОСУНТ- ДЭС позволяет оценить перспективы использование ионного затвора для улучшения сборов электронов на контакте ОСУНТ – ЭТС на основе фуллеренов.

В ходе работы использовались различные модификации фуллеренов для ЭТС, характеристики которых представлены в таблице 7.

Таблица 7 - Виды ЭТС используемых для инвертированных перовскитных солнечных элементов в данной работе

Материал	Толщина, нм	Положение ВЗМО, эВ	Положение НВМО, эВ
C60	200	-6.1	-4.3
	250		
	300		
C70	200	-6.1	-4.5
	250		
	300		

Измерение ВАХ структур при аккумуляции n-типа индуцированной ионным затвором показало несколько изменений в режиме работы устройств при используемом диапазоне напряжений на затворе 0.0 В – 2.5 В. Кривые ВАХ измеренные для опорных образцов с ЭТМ C60 представлены на рисунке 77.

.

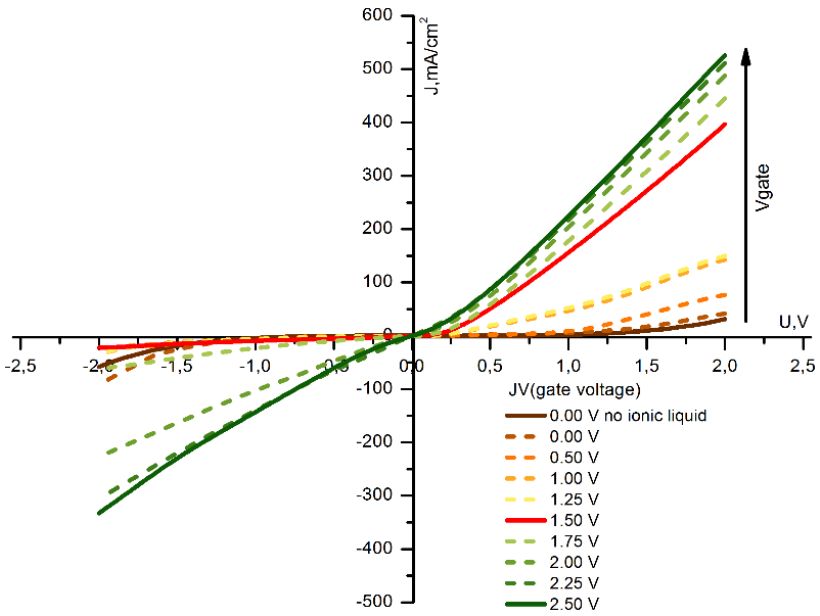


Рисунок 77 – ВАХ диодной структуры ITO-C60-ОСУНТ – ИЗ в режиме аккумуляции n-типом при смещении на ИЗ

В начальных условиях без контакта с ионной жидкостью DEME-BF_4 вид вольтамперных характеристик представлял собой типичные резисторные кривые с большим дифференциальным сопротивлением на прямой (V> 0) и обратной ветви (V <0). Затем, при постепенном увеличении Uз=0.50-1.25 В появилась асимметрия в

вольтамперной характеристики, характеризующая наличие выпрямляющего барьера. При диапазоне смещений на затворе $U_З \leq 1.5$ В ток обратной ветви постепенно уменьшался, что характеризуется ростом шунтирующего сопротивления (рисунок), в свою очередь контактное сопротивление R_S, рассчитанное на линейном участке ВАХ при U>0, наоборот, снижалось пропорционально увеличению на затворе (рисунок). При последующем увеличении величины смещения на затворе до $U_З > 1.50$ В ток обратной ветви начал расти аналогично току на прямой ветви при этом сохраняя общую нелинейность вольтамперной характеристики.

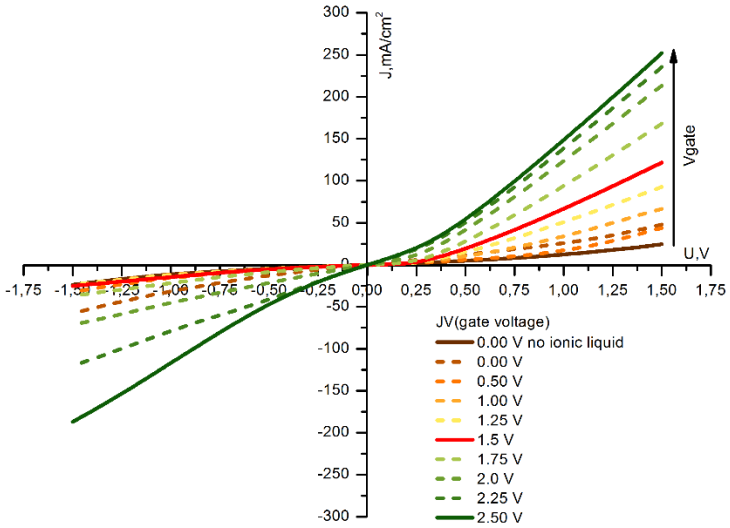


Рисунок 78 – ВАХ диодной структуры ITO-C70-ОСУНТ – ИЗ в режиме аккумуляции n- типом при смещении на ИЗ

Кроме того, поведение кривой диодных структур менялось два раза в процессе аккумуляции. В начальных условиях без ионной жидкости кривая ВАХ имела резистор типа приблизительно прямой линии. Затем при увеличении напряжения на затворе появилась асимметрия на прямой (V> 0) и обратной ветви (V <0). Наклон прямой кривой вырос намного выше по сравнению с обратной кривой, которая, напротив, переместилась к оси. Для обоих материалов ЭТС максимальное относительное значение между высокими значениями тока прямой кривой и минимальными значениями обратной кривой было достигнуто при смещении 1.5 на затворе. Соотношения коэффициентов выпрямления были рассчитаны как ~10 для 200 нм пленки С60 и ~4 для С70 соответственно. Мы полагаем, что такие изменения поведения диодных структур являются результатом появления i-n-перехода в режиме накопления при электростатическом индицировании электронов в слоях УНТ и ЭТС. При смещениях на затворе > 1,50 В обратные кривые быстро обрели крутизну наклона сформировали резистор, но с гораздо меньшим дифференциальным

сопротивлением по сравнению с начальными условиями. Мы предполагаем, что этот эффект является следствием наложения легирования n-типа на всю глубину ЭТЛ.

Анализ соответствующих участков ВАХ для диодных структур показал существенные изменения в значениях контактного сопротивления R_s; шунтирующего сопротивления R_{sh}; дифференциального сопротивления R_{dyf}; порогового напряжения открытие канала на диоде U_{thr}, а также коэффициента выпрямления. Численно вышеперечисленные данные были рассчитаны для структур диодов Шоттки C_{60}- ОСУНТ с толщиной ЭТС 200 нм.

График изменения контактного сопротивления, рассчитанный по линейному участку ВАХ диодной структуры (При напряжении смещения 1.0 – 1.5 В) представлен на графике 78.

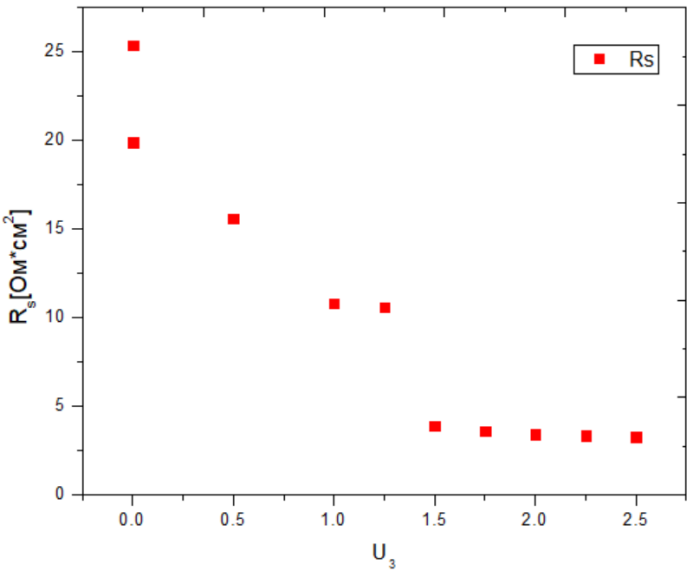


Рисунок 78 – Зависимость значений R_s от смещений на ионном затворе для диодной структуры С60 (200 нм) – ОСУНТ – ИЗ

Как видно из зависимости $R_s(U_З)$ контактное сопротивление снижается практически в линейной пропорциональности к смещению на ионном затворе и выходит на насыщение при $U_З$>1.5 В, что говорит о снижении сопротивления УНТ и подтверждает полученные данные по измерения сопротивления электродных материалов в предыдущей главе.

Более сложную зависимость к напряжению на затворе представляют собой полученные значения для шунтирующего сопротивления R_{sh}, представленные на рисунке 79.

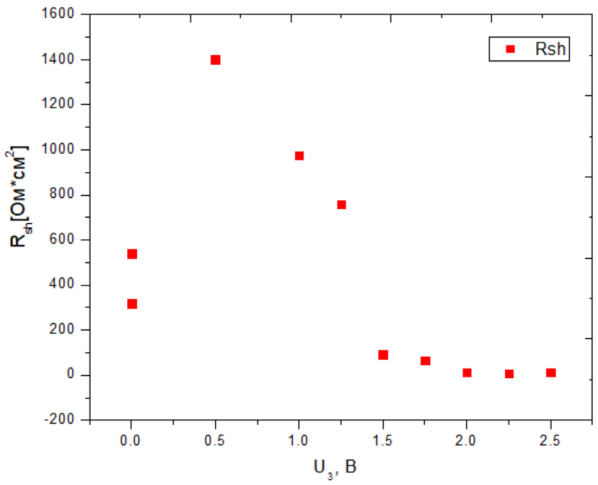


Рисунок 79– Зависимость значений R_{sh} от смещений на ионном затворе для диодной структуры С60 (200 нм) – ОСУНТ – ИЗ

Как видно из зависимости для шунтирующего сопротивления к напряжению на затворе, значения имеют пиковую величину при смещении на затворе 0.5 В (1400 Ом*см^2), после чего падают до менее 100 Ом*см^2 и выходят на насыщение при U_3 >1.5 В. Такая корреляция соответствует изменению характеристики обратной ветви ВАХ для исследуемой структуры. При постепенном увеличении смещении на затворе сначала образуется встроенный i-n переход в слое C_{60}, который имеет энергетический барьер, осуществляющий выпрямление. При последующем увеличении U_3 электростатически n - легированный слой распространяется на всю глубину ЭТС с увеличением проводимости всего слоя, что ведет за собой изменения типа ВАХ с фиксированного перехода на динамический (от i-n конфигурации к n типу для слоя C_{60}). Данный эффект выражается в изменении дифференциального сопротивления, рассчитанного на всех участках ВАХ прямой и обратной ветви, соответствующая зависимость к U_3 представлена на рисунке 80.

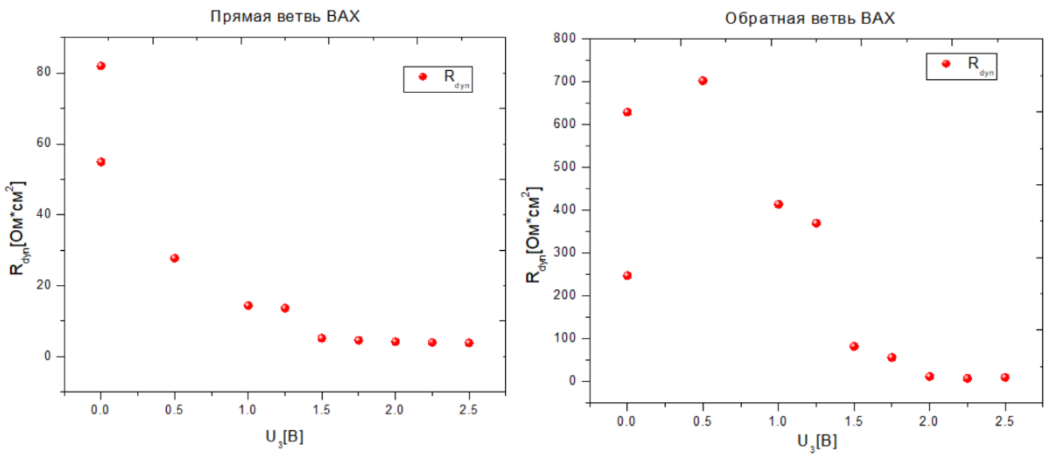


Рисунок 80 – Зависимость динамического сопротивления ВАХ на прямой и обратной ветви к U_3

Как видно из полученных данных, изменения динамического сопротивления на прямой ветви характеризуются постепенным снижение значением с выходом на насыщение при U_3 >1.5 В, что о линейном увеличении проводимости слоя С60 и УНТ катода. Зависимость к напряжению на затворе на обратной ветви характеризуется увеличением сопротивления с пиковым значением при U_3= 0.5 В (700 Ом*см^2), что коррелирует с данными по расчету шунтирующего сопротивления на диодных структурах С60 - ОСУНТ , а также асимметрии при изменении поверхностного сопротивления ОСУНТ, которое характеризуется компенсацией собственной концентрации НЗ р-типа при переходе в n- тип.

Для оценки динамики и изменений диодных свойств с увеличением смещения на затворе зависимости коэффициента выпрямления и порогового напряжения диода (перехода на линейный участок и роста диффузионной составляющей тока) соответствующие графики представлены на рисунках 81,82.

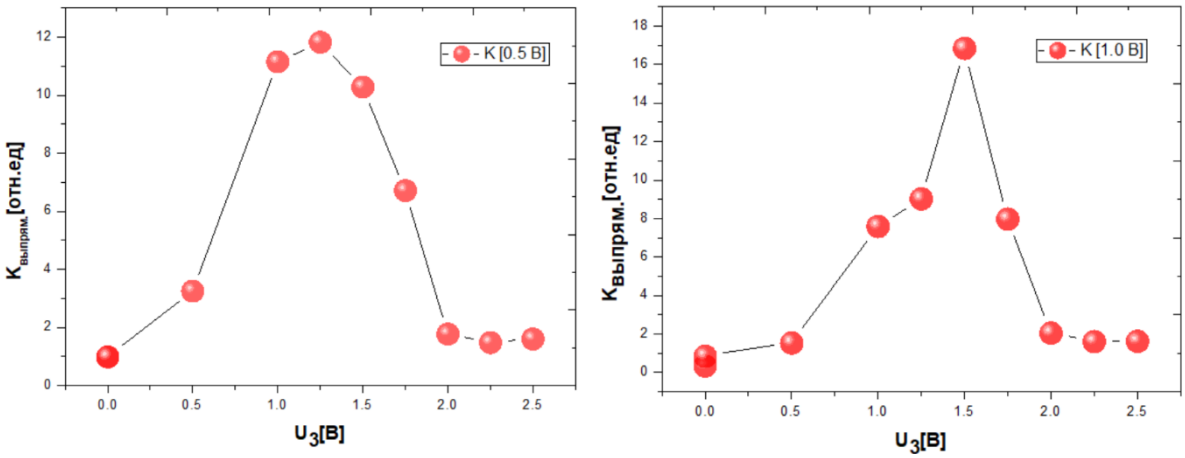


Рисунок 81 – Зависимости коэффициентов выпрямления диодных структур C_{60} – ОСУНТ – ИЗ при 0.5 В и 1.0 на прямой/обратной ветви от смещения на затворе

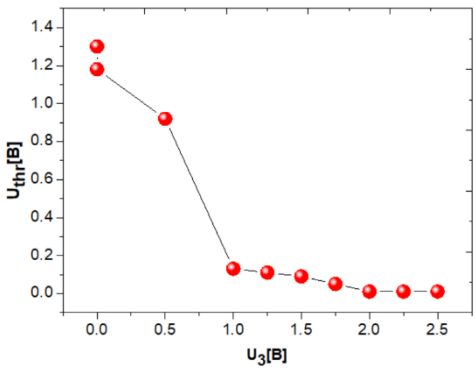


Рисунок 82 – Изменение порогового напряжения диодной структуры C_{60} – ОСУНТ – ИЗ при увеличении смещения на затворе

Как видно из представленных графиков по зависимостям коэффициентов выпрямления, в полученных диодных структурах образуется фиксированный i-n переход при напряжениях на затворе 0.5 – 2.0 В, при других смещениях структура характеризуется динамической нелинейной ВАХ. Зависимости для порогового напряжения показывают стремительное снижение барьера при смещении на затворе 1.0 В, что говорит о наибольшей динамике электростатического легирования именно в этой области напряжений.

В ходе измерений влияния работы ионного затвора на характеристики диодных структур было выявлено:

1) Изменение режимов работы структуры при разных смещения на затворе, при $U_З$<0.5 В – динамический переход; при $U_З$=0.5 В …2.0 В – фиксированный переход; при $U_З$>2.0 В – динамический переход;
2) Увеличение смещения на затворе ведет к снижению значений таких параметров, как $R_{S;}$ U_{thr} и выходом на насыщение при $U_З$> 2.0 В;
3) Образование встроенного i-n перехода в слое C_{60}, выраженного в образовании пиков по значениям R_{sh}; R_{dyn} при смещениях <2.0 В.
4) Общее увеличение проводимости структуры при контакте с ионной жидкостью.

Анализ полученных данных дает основания предполагать существенные изменения выходных характеристик перовскитных солнечных элементов с интегрированным ионным затвором в области значений смещений на ионном затворе 0.5 В – 2.0 В.

4.3 Влияние режимов аккумуляции ионного затора на выходные характеристики ПСЭ

Выходные характеристики изготовленных ячеек в соответствии со структурой ITO / ДТС / $CH_3N_HЗPbI3$ / ЭТС / ОСУНТ (рисунок 34, детальное описание представлено в ГЛАВЕ) измерялись в двух режимах - без ионной жидкости в структуре устройства при интеграции ионного затвора ОСУНТ / DEME-BF_4 / МСУНТ при различных смещениях аналогично структуре изученной при исследовании режимов работы отдельных диодных структур ЭТС - ИЗ. Полярность напряжения была направлена положительно к противо-электроду и отрицательно к катоду устройства ОСУНТ для соответствующей аккумуляции ионов $DEME^+$ на границе ОСУНТ-ЭТС и ионов $BF4^-$ на противо-электроде МСУНТ.

Использование ионного затвора в горизонтального конфигурации подрузамевает формирование двойного электрического и накопление полярного заряда на границе раздела полупроводников при подаче смещения, таким образом индуцируя процесс электростатического легирования и сдвиг уровня Ферми в слое углеродного электрода, как

показано на схематичной диаграмме разработанной структуры устройства на рисунке. 83 (а).

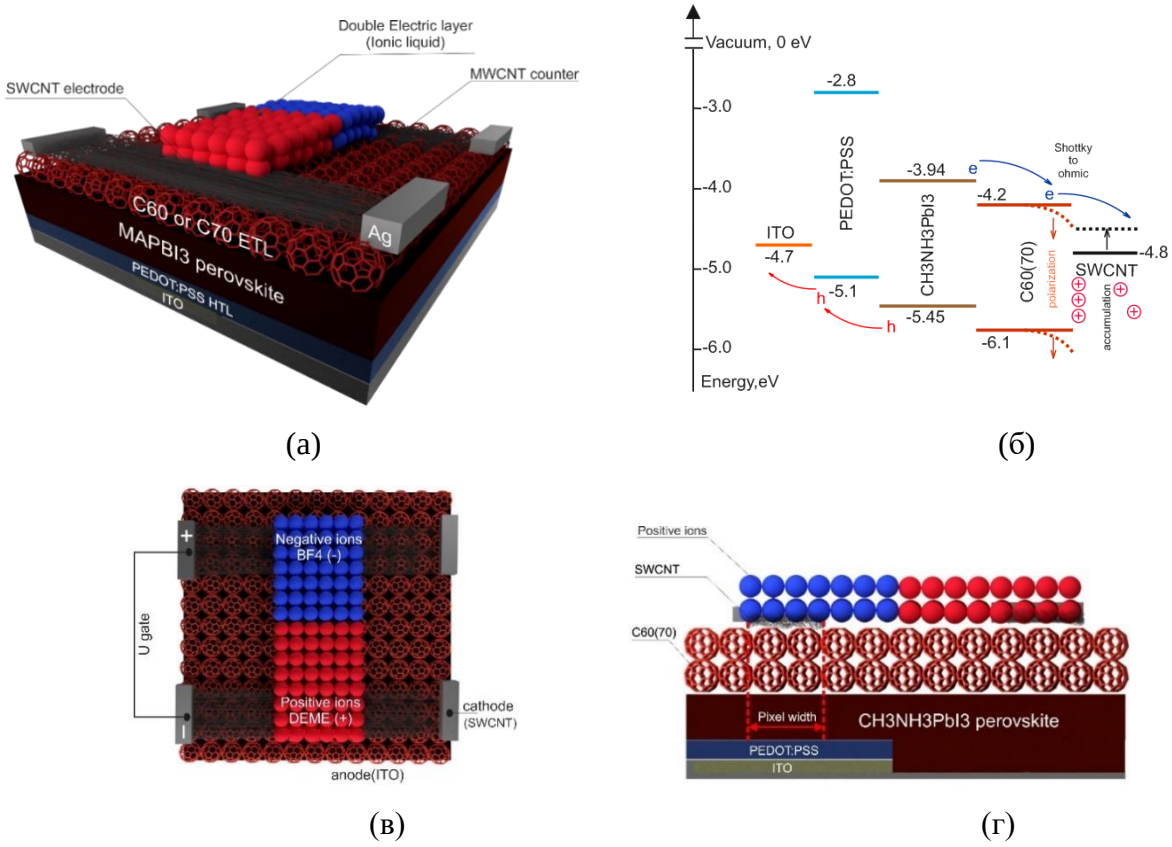
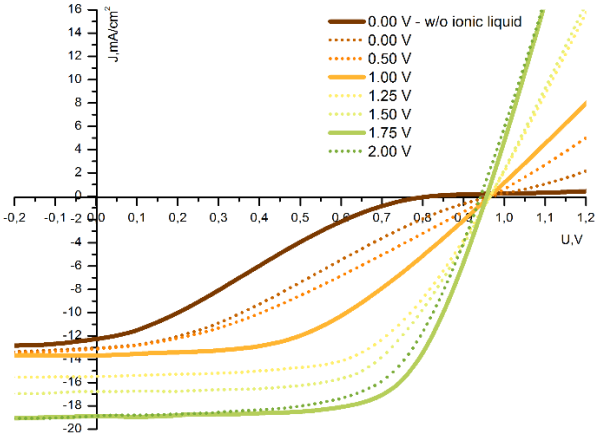


Рисунок 83 - (а) Схема устройства инвертированного планарного ПСЭ MAPbI3 с ионным затвором между катодом ОСУНТ и электродом МСУНТ, (б) Схематичная зонная диаграмма устройства, (в) вид устройства сверху, (г) вид устройства сбоку

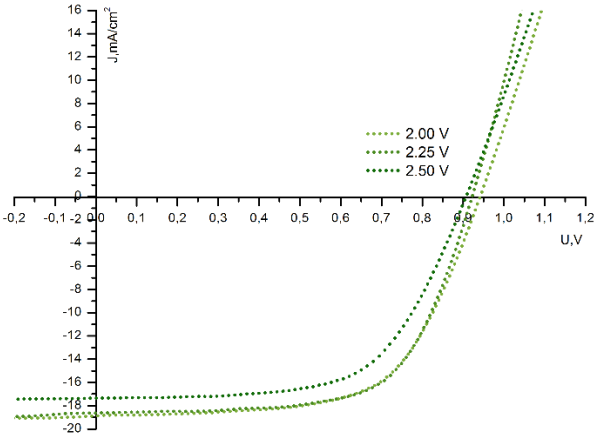
В начальных условиях кривые ВАХ (рисунок xx) для ПСЭ без затвора с ионной жидкостью показывают S-образный характер, вызванный высоким контактным сопротивлением между катодом ОСУНТ и толстыми собственными ЭТС C_{60} и C_{70}, как это показано на рисунках. Для обоих фуллереновых материалов такие значения ЭТС в диапазоне 200-300 нм влияют на производительность устройства при значениях последовательного сопротивления от 2000 Ом * $см^2$ (толщина C_{60}, C_{70} 200 нм) до > 12000 Ом * см2 (C_{60}, 300 нм) и> 7500 Ом * см2 (C_{70}, 300 нм) из-за его собственной низкой проводимости> 10^{13} Ом* см. Поэтому стандартными толщинами ЭТС на основе фуллерена в солнечных элементах на основе перовскита находятся в диапазоне 15-50 нм. Кроме того, поверхностное сопротивление ОСУНТ, использованных в данной работе составляло 70 (Ом/кв), что конечно не сопоставимо с уровнем типичных металлических электродов (Al, Cu, Ag) и проводящих оксидов (ITO, AZO) на уровне <10 Ом/кв. В результате, изначальные

значения FF устройств с описанной архитектурой составляли значения менее 0.25, что меньше, чем для кривой, подобной резистору. С интеграцией ионного затвора и первичном контакте характер ВАХ ПСЭ резко меняется с появлением границы раздела катод - ионная жидкость ОСУНТ и накоплением n-типа с увеличением смещения на затворе. Анализ выходных характеристик устройств показал, что первоначальный контакт между ИЖ DEME-BF_4 и катодом ОСУНТ без приложенного смещения понизил последовательное сопротивление для ЭТС фуллеренов более чем на порядок для толщин 200 и 250 нм и более чем в 5 раз для ПСЭ с ЭТС на основе C_{60} и C_{70} с толщиной 300 нм. Последовательное увеличение смещения затвора с 0,00 В до 1,00 В уменьшило последовательное сопротивление устройств до приемлемых значений <80 Ом * $см^2$ для C_{60} и <40 Ом * $см^2$ для ПСЭ с ЭТС C_{70}, в результате чего вид ВАХ перешёл от s-образную кривой к диодной со значениями фактора заполнения ВАХ 0,40-0,50 FF. Следующее небольшое увеличение $U_з$ с шагом 0,25 В (от 1,00 В до 2,50 $U_з$) показало ту же тенденцию в снижении Rs до уровня ниже 20 Ом * $см^2$. Самые высокие значения FF были получены при смещениях затвора > 1,50 В в диапазоне 0,6-0,7 для образцов C60 200-300 нм и 0,5-0,6 для образцов C70 200-300 нм при $U_з$ > 1,75 В. Большая разница в значениях выходных характеристик была получена на устройства с ЭТС на основе C_{60} и C_{70} для значений плотности тока короткого замыкания $J_{кз}$ зависимости от толщины слоев. Выходные характеристики ПСЭ отличаются динамикой увеличения фототока с увеличением смещения $U_з$. Это различие четко видно на рисунках 84 (а) (б), где значения $J_{кз}$ показаны как функция $U_з$. Увеличение значений Jкз для устройств с ЭТС на основе C60 имеет более выраженную зависимость от толщины ЭТС с увеличением Uз, чем для солнечных элементов с ЭТС C_{70}. Было выявлено, что изменение значений $J_{кз}$ различно для двух типов ЭТС в диапазоне смещения ~ 1,00 В; 1,00> ± 2,00 В; > 2,00 В. Устройства с ЭТС 200 нм не показали значительного прироста $J_{кз}$ с увеличением смещения затвора от 0,00 В до 1,00 для обоих типов фуллеренов. ПСЭ с ЭТС на основе C_{60} имеет прирост в значениях $J_{кз}$ только + 0,56 мА/$см^2$ с 13,11 мА/см2, в то время как ПСЭ с ЭТС на основе C_{70} имеет прирост +0,60 мА / $см^2$ с 18,35 мА/$см^2$ (<4% в обоих случаях). Стоит отметить, что вклад влияния электростатического аккумулирования при воздействии ДЭС ИЗ на рост $J_{кз}$ с более толстыми ЭТС намного выше, +34,8% и +41,3% для ЭТС C_{60} 250 нм и 300 нм; +31,9% и +25,3% для ЭТС на основе C_{70} соответственно. При более высоком диапазоне смещения на затворе 1,00> ± 2,00 В устройства с ЭТС на основе C_{70} имеют примерно такую же динамику приращения $J_{кз}$, что и отклик на увеличение Uз со всеми использованными толщинами, и гораздо более низкий разброс значений по сравнению с ячейками с ЭТС на основе C_{60} в зависимости от толщины. При напряжениях на затворе > 2,00 В значимых изменений значений $J_{кз}$ не наблюдалось. Общее улучшение выходных

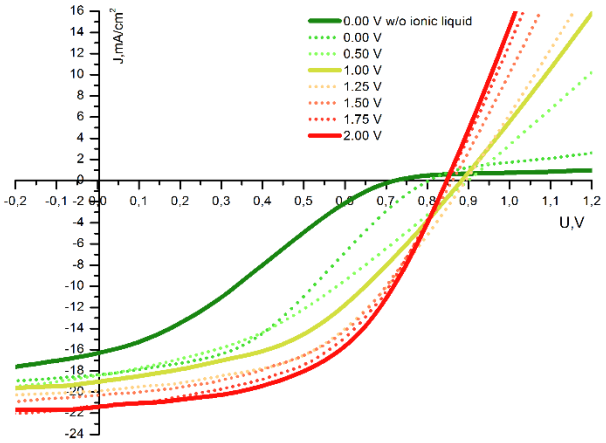
характеристик имеет впечатляющие показатели. Использование ионного затвора в качестве инструмента для настройки интерфейса катод-ЭТС увеличило КПД устройств в среднем более чем в 5 раз. Как показано на фигурах 84 (в) (г), для образцов C60 улучшение составляет 2,46% до 11,28% (200 нм); От 2,05% до 8,67% (250 нм); От 0,72 до 6,55% (300 нм), а для C70 - от 3,35% до 9,74% (200 нм); 1,47% до 10,74% (250 нм); От 0,72% до 10,31% (300 нм).



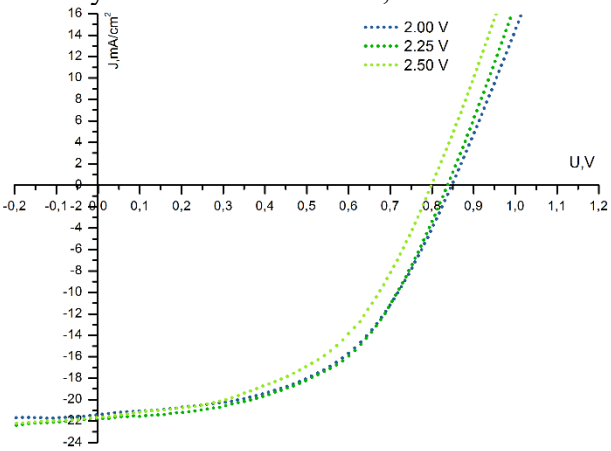
(а) ВАХ ПСЭ С ЭТС C60 толщина 200 нм при увеличении Uз 0… 2,00 В



(б) ВАХ ПСЭ С ЭТС C60 толщина 200 нм при увеличении Uз 2… 2,50 В

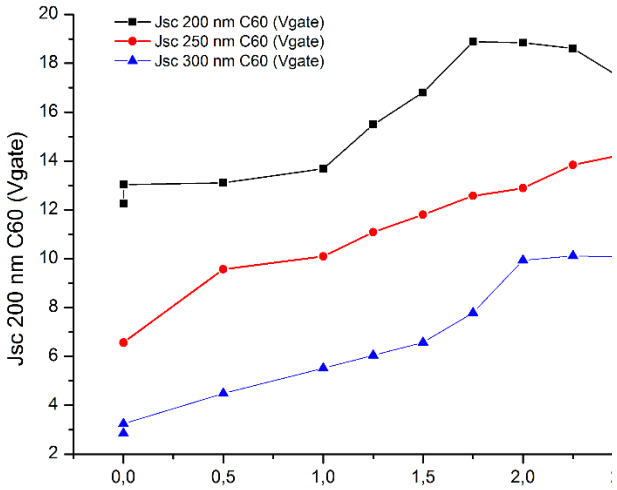


(в) ВАХ ПСЭ С ЭТС C70 толщина 200 нм при увеличении Uз 0… 2,00 В

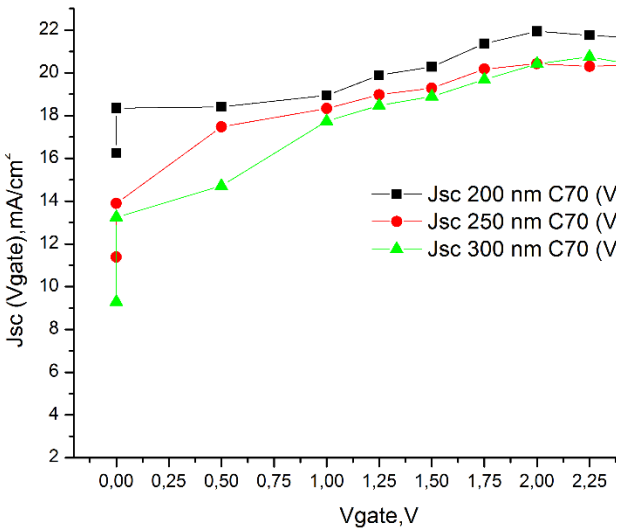


(г) ВАХ ПСЭ С ЭТС C70 толщина 200 нм при увеличении Uз 2… 2,50 В

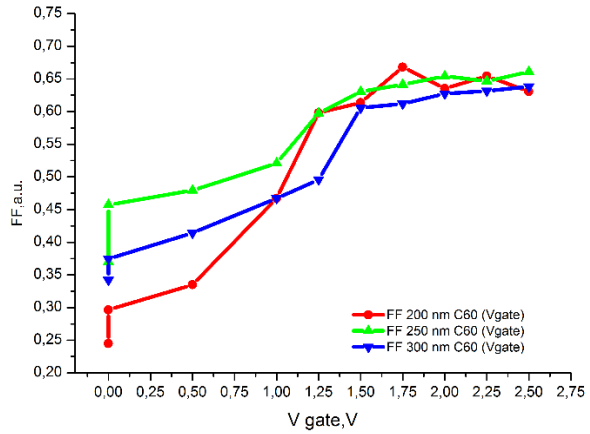
Рисунок 84 - Кривые ВАХ для ПСЭ $MAPbI_3$ с 200 нм толщиной ЭТС (а) (б) для C60 (в) (г) для C70 при смещении затвора 0… 2,5 В



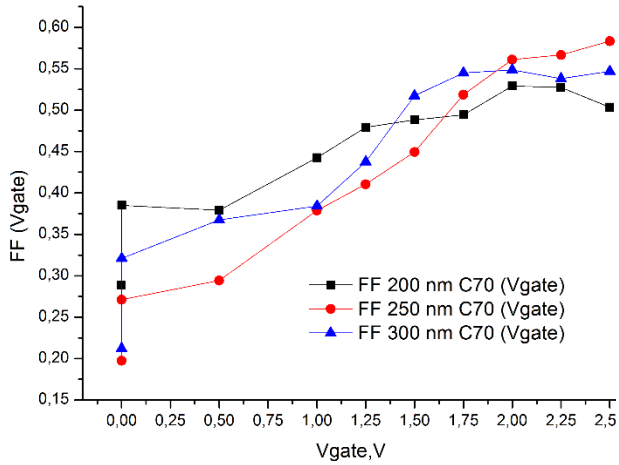
(а) Зависимость величины плотности короткого замыкания для ЭТС С60 с толщинами 200…300 нм в зависимости от Uз



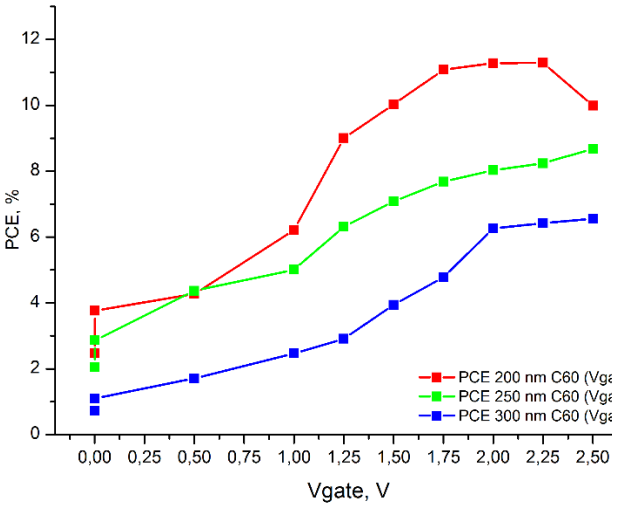
(б) Зависимость величины плотности короткого замыкания для ЭТС С60 с толщинами 200…300 нм в зависимости от Uз



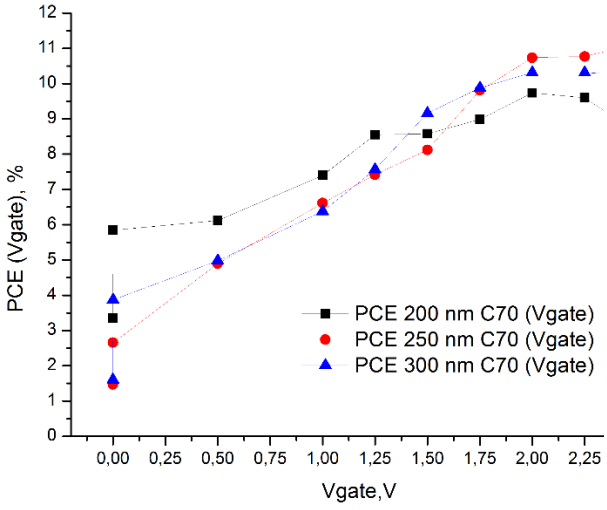
(в) Зависимость величины фактора заполнения для ЭТС С60 с толщинами 200…300 нм в зависимости от Uз



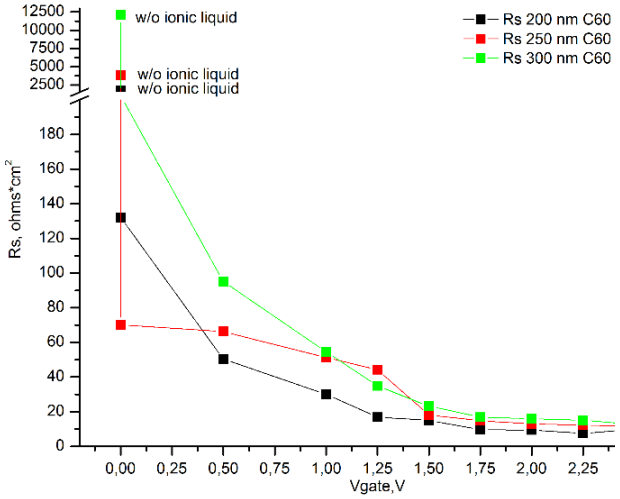
(г) Зависимость величины фактора заполнения для ЭТС С70 с толщинами 200…300 нм в зависимости от Uз



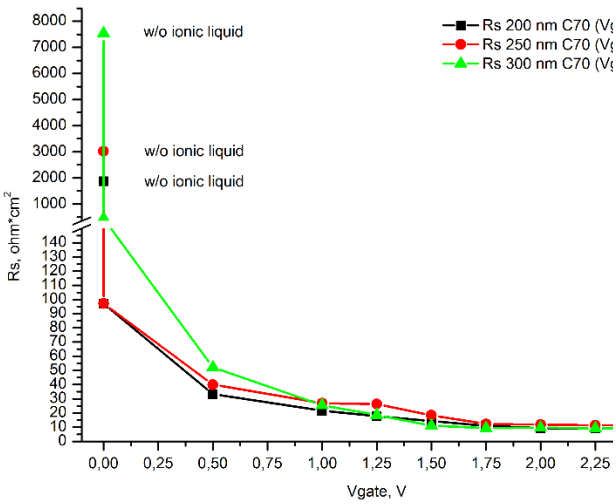
(д) Зависимость КПД для ЭТС С60 с толщинами 200…300 нм в зависимости от Uз



(е) Зависимость КПД для ЭТС С70 с толщинами 200…300 нм в зависимости от Uз



(ж) Зависимость контактного сопротивления для ЭТС С60 с толщинами 200…300 нм в зависимости от Uз

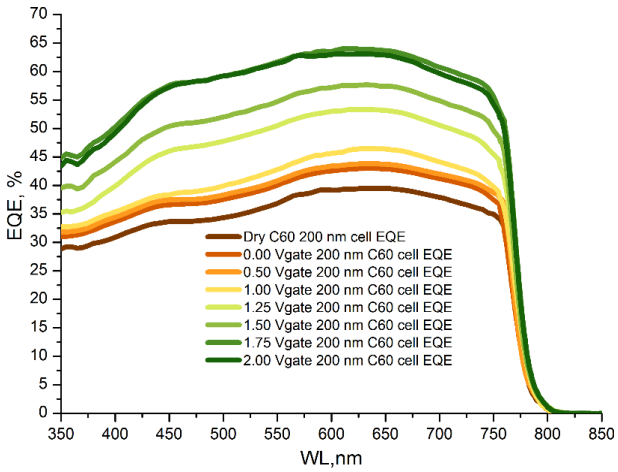


(з) Зависимость контактного сопротивления для ЭТС С70 с толщинами 200…300 нм в зависимости от Uз

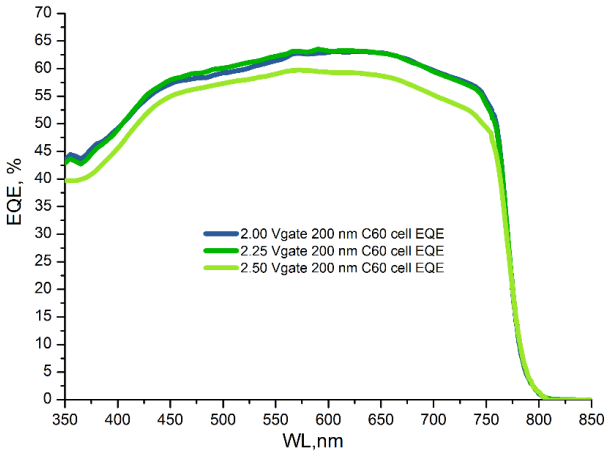
Рисунок 85 - Зависимость рассчитанных выходных характеристик в зависимости он напряжения на ионном затворе и типу ЭТС

Для подтверждения результатов увеличения выходных характеристик, и, в частности, плотности тока короткого замыкания, были измерены спектры внешней квантовой эффективности. При измерениях квантовой эффективности в режимах аккумуляции n- типа ионного затвора мы получили аналогичную тенденцию повышения уровня преобразования фотонов света в электрический ток. Спектры квантовой эффективности имеют стабильный рост с увеличением $U_з$ для соответствующих типов ЭТС и их толщин (спектры внешней квантовой эффективности устройств с ЭТС С60 и С70 200 нм, представленные на рисунке 86, спектры для 250 и 300 нм представлены дополнительно). Спектры EQE являются типичными для перовскитных солнечных элементов $MAPbI_3$ с транспортными слоями PEDOT: PSS и С60-С70. Значительные изменения наблюдаются на всем участки поглощения перовскитного фотоактивного слоя (до 780 нм) при увеличении количества фотонов, преобразованных в электричество. Уровень преобразования фотонов растет с той же динамикой, что и плотность тока короткого замыкания при измерении ВАХ во время аккумуляции на ИЗ. Как показано на рисунке 86 (а), на спектрах EQE уровень преобразования имеет сильную динамику роста при смещении на затворе 1,00-2,00 В для образцов с ЭТС на основе C_{60}, в свою очередь, относительно меньший отклик роста преобразования продемонстрировали ПСЭ с ЭТС на основе C_{70} при увеличении напряжения на затворе(рис. 856 (б)). Максимальный уровень преобразования наблюдался для ПСЭ с ЭТС 200 нм C_{70} на уровне 80%, что на 40% выше, чем для ПСЭ при начальных условиях без ИЗ, соответственно для устройств с ЭТС С60 максимум был достигнут на уровне 65%.

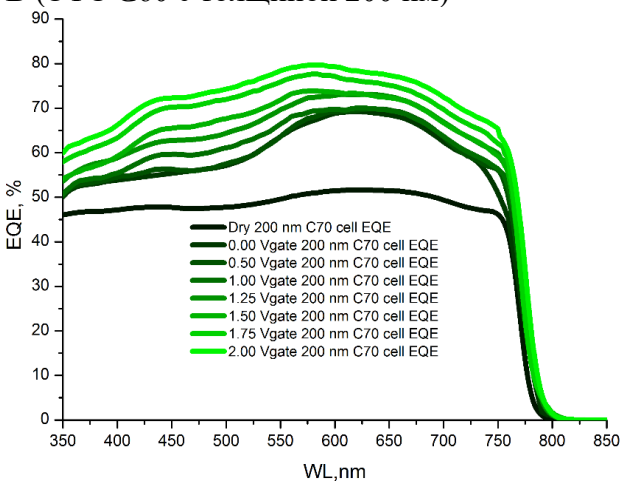
Уровень конверсии фотонов уменьшается более чем на 5-10% при $U_З$> 2,00 В (рис.37 (б)) с появлением плеча QE в ближней УФ области, что соответствует деградации перовскитного слоя.



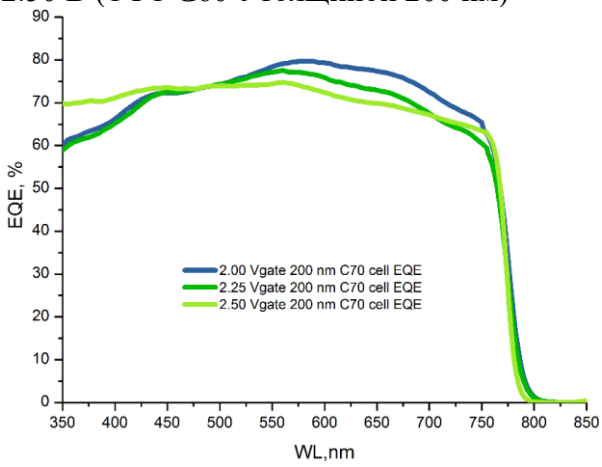
(а) Рост уровня EQE для ПСЭ в диапазоне длин волн от 350 до 850 нм при $U_З$= 0.00 - 2.00 В (ЭТС C60 с толщиной 200 нм)



(б) Рост уровня EQE для ПСЭ в диапазоне длин волн от 350 до 850 нм при $U_З$= 2.00 - 2.50 В (ЭТС C60 с толщиной 200 нм)



(а) Рост уровня EQE для ПСЭ в диапазоне длин волн от 350 до 850 нм при $U_З$= 0.00 - 2.00 В (ЭТС C70 с толщиной 200 нм)



(а) Рост уровня EQE для ПСЭ в диапазоне длин волн от 350 до 850 нм при $U_З$= 2.00 - 2.50 В (ЭТС C60 с толщиной 200 нм)

Рисунок 86 - Спектр внешние квантовой эффективности ПСЭ $MAPbI_3$ с толщиной 200 нм C60 (а) (б) и C70 (в) (г) ЭТС при смещении на затворе 0… 2,5 В

Стоит отметить, что большой прогресс в улучшении характеристик ПСЭ был достигнут с разработкой методов легирования толстых полимерных дырочных транспортных слоев, таких как Spiro-Ometad, P3HT, PTAA и т. Д. В тоже время, не так много работ было посвящено аналогичным подходам с органическими электронно-

транспортными материалами. В этой работе мы показали, что толстые слои фуллерена> 200 нм можно использовать в качестве слоев переноса электронов для солнечных элементов на основе перовскита без использования стандартных химических методов легирования. Использование ионного затвора в усовершенствованной архитектуре планарного устройства компенсирует исходную низкую проводимость толстого ЭТС и неметаллического электрода в режиме аккумуляции. Электростатическое индуцирование носителей n-типа на границе раздела ЭТС-катод улучшило соответствие уровней энергии и обеспечило значительный выигрыш в сборе заряда в изначально нелегированных полупроводниках (C60 / C70, ОСУНТ).

Использование горизонтального ионного затвора было направлено на управления тремя критическими факторами в работе устройства с толстым ЭТС и нелегированным электродом ОСУНТ. Первый – высокое значение удельного сопротивления фуллеренового ЭТС, второй – высокое сопротивление катодного материала ОСУНТ, третий - неоптимальное соответствие фуллерена ВСМО-W_f ОСУНТ. Для оптимального сбора электронов и обеспечения омического контакта требуется отсутствие потенциальных барьеров между транспортным слоем и электродом. Работа выхода ОСУНТ, приблизительно принимается равной 4,9 эВ, соответственно данным из литературы. В этом случае, в изначальных условиях присутствует барьер между ЭТС и катодом ОСУНТ ~ 0,7 эВ, что влечет за собой потери энергии, вызванных несовпадением уровней ВСМО и W_f электрода. С другой стороны, высокоомные слои ЭТМ на основе фуллерена не могут обеспечить протекание больший значений фототока при значениях поверхностиного сопротивления 70 Ом / кв , и это значительно уменьшает наклон кривой ВАХ. Такое негативное влияние было отчетливо зафиксировано в поведении ПСЭ при измерениях ВАХ испытанных солнечных элементов и диодов в структурах без ионного затвора. Поэтому постановка задачи для повышения омичности контакт металл- полупроводник определялась, как необходимость повышения W_f ОСУНТ и увеличения локальной проводимости в ЭТС за счет более повышения концентрации носителей заряда (легирование n-типом в обоих случаях). В соответствии с этим утверждением, режим работы устройства должен обеспечивать накопление положительных ионов (катионов) для индуцирования носителей с противоположным зарядом на границе заднего электрода. Во время накопления отрицательного заряда на границе раздела катионов ОСУНТ – DEME + уровень Ферми в ОСУНТ начал повышаться, обеспечивая лучшее согласование уровня работы выхода с ВСМО фуллерена. В свою очередь, поверхность ЭТЛ также работает в режиме накопления затвора при смачивании ионной жидкостью сети УНТ. Режим аккумуляции ИЗ контролировался изменением величины напряжения на затворе (0,00-2,50

В), в свою очередь, высокая концентрация индуцированных носителей обеспечивается высокой емкостью ионной жидкости и высокой удельной площадью ОСУНТ, выступающей в качестве эффективной , развитой поверхности для скопления положительных ионов. Процесс зарядки и распределения ионов на катоде ОСУНТ, а также контр- электроде МСУНТ, определялся как зависящий от времени процесс протекания зарядов между пластинами конденсатора. Поток носителей зарядов (ток зарядки) был измерен на уровне пкА/см^2 без приложенного напряжения на затворе и падал с гиперболической зависимостью от времени в течение 5ти минут до достижения значения насыщения. При приложении напряжений на затворе более 2 В, пиковые значения тока зарядки доходили до 100 нА/см^2 , после чего наблюдался аналогический спад до достижения значения тока насыщения на уровне 1 нА/см^2. Поэтому можно заключить, что такие дополнительные потери мощности (нВт/см^2) для ионной зарядки не имеют критического вклада в работу устройства.

В основном устройства на основе разных типов фуллеренов для ЭТС - C_{70} и C_{60} имеют различный уровень генерации тока и отклик выходных характеристик на напряжение затвора в зависимости от толщины. В начальных условиях устройства с ЭТС 200 нм C70 имеют в 1,5 раза большую плотность короткого тока 16 мА /см^2 по сравнению с 12 мА / см2 для аналогичных устройств с ЭТС на основе C_{60} (толщина 200 нм) . Разница в значениях Jкз определяется более высоким поглощением пленок C_{70} в видимом диапазоне света 450-600 нм, что определенно дает свой вклад в сбор фотонов и увеличение фототока из-за большего количества генерируемых экситонов, как это было показано в работах с устройствами ОПВ и планарных ПСЭ. С увеличением толщины слоя ЭТМ с 200 до 300 нм разница между показателями Jкз устройств C_{60} и C_{70} становится более очевидной. Различный отклик выходных характеристик устройств на изменение величины смещения затвора устройств объясняется соотношением энергетических уровней между фуллереновыми ЭТС и ОСУНТ катодом. Во-первых, значительное падение последовательного сопротивления наблюдалось после первичного контакта ионной жидкости с поверхностью катода без приложенного смещения затвора. В свою очередь, уменьшение контактного сопротивления соответствует эффектам легирования, возникающим при комнатной температуре на границе ОСУНТ-фуллерен-ИЖ. Интерфейс углеродные нанотрубки-ИЖ может иметь сильное взаимодействие посредством связи Ван-дер-Ваальса, образованием π-π связей, возниконовению эффектов адсорбции, как это было представлено в нескольких обзорах с результатами моделирования и экспериментальных результатов 50,51. В то же время интерфейс взаимодействия ЭТС с ИЖ имеет другую физику взаимодействия. Теоретические расчеты, представленные Чабаном и его коллегами52, показывают, что между ионной жидкостью комнатной температуры и молекулой C_{60} появляется значительный эффект поляризации. Используя модели теории молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера (BOMD) на основе теории функционала гибридной плотности (HDFT), авторы показали, что ионная адсорбция на поверхности C_{60} приобретает

систематически положительные электростатические заряды 0,1-0,2e с ИЖ. Кроме того, в результате поляризационного действия орбитали в зоне проводимости и валентной зоны распределяются между фуллереном и ионами ионной жидкости. Энергетические уровни полупроводника могут быть сдвинуты вверх или вниз в присутствии различных анионов ионной жидкости (авторы показали, что LUMO повышается с ионами Cl-, NO_3 и понижаются в присутствии анионов -PF_6), что влечет изгиб строения запрещенной зоны. Поэтому мы предполагаем, что в нашем случае первоначальный контакт между ЭТС C60 / C70 и анионом BF_4 сместил уровень ВСМО в сторону больших энергий, что улучшило согласование энергетического уровня с W_f ОСУНТ. Как результат, такое поляризующее действие может вносить вклад в начальное падение контактного сопротивления между ЭТС и катодом при смачивании катода ИЖ. Применив эту модель к нашему случаю с трехсторонним интерфейсом, прямая передача заряда может быть осуществлена в режиме накопления при $U_з$ ~2,00 В, когда ВСМО ЭТС и W_f ОСУНТ имеют одинаковое положение уровней энергии. Как показано в зависимости ВАХ от напряжения на затворе для диодных структур ЭТС с ОСУНТ катодом и интегрированным ИЗ, асимметрия прямой обратной кривой соответствует накоплению n-типа в глубине ЭТС с последовательным уменьшением дифференциального сопротивления и выпрямлением кривой диодов при Uз> 2,00 В. Таким образом, индуцированный i-n-переход и расширение n-легированной области в ЭТС с увеличением Uз улучшило сбор заряда и величину тока короткого замыкания благодаря более низкому положению ВСМО и более высокой концентрации носителей. Зависимость изенения выходных параметров при изменении смещения на затвора для устройств с ЭТС на основе C_{60} и $C7_0$, вызванная различным энергетическим положением уровней ВСМО. Хорошо известно, что C_{70} имеет более низкое положение по сравнению с C_{60}, приблизительно от 4,2 эВ до 3,9 эВ, следовательно, ЭТС C70 изначально имеет лучшее соответствие зоны проводимости с Wf ОСУНТ и более низкие потери энергии при транспорте зарядов. Следовательно, ЭТС на основе C60 требует более высокого уровня накопления зарядов n-типа для согласования уровней с катодом и, как следствие более эффективного сбора зарядов. Подводя итог проделанных измерений для инвертированных перовскитных солнечных элементов с горизонтальным ионным затвором, можно сказать, что в этой части работ мы продемонстрировали комбинированный подход межфазной инженерии и накопления n-типа. Эксплуатационные возможности относительно толтстых слоев нелигированных органических полупроводников C60/C70 на основе фуллеренов с толщиной 200-300 нм впервые представлены для солнечных элементов на основе перовскита.

Глава V. Интеграция ионного затвора в органические солнечные элементы

5.1 Разработка диодных структур для легирования органических полупроводников в ДЭС

Интеграция ионного затвора в архитектуры ОСЭ имеет специфику отличную от структур перовскитных солнечных элементов. Наличие объемного гетероперехода донорных и акцепторных фаз полупроводников на поверхности фото-активного слоя подразумевает контакт ионной жидкости при интеграции затвора с полупроводниками p- и n- типа, и соответственно взаимодействие с ДЭС. Для оценки динамики изменений свойств донорных полупроводников при взаимодействии с ионным затвором были исследованы диодные структуры высокоэффективных доноров – P3HT и PTB7 по аналогии с исследованиями, проводимыми для электронно транспортных слоев на основе фуллеренов для ПСЭ.

В данном разделе предложена новая концепция электронного перестраиваемого прибора на основе нано структурированных материалов. Перестраиваемый органический диод представлен на примере вертикальной архитектуры с полимерным слоем поли - 3 гексил -тиофена – P3HT и PTB7 с верхним углеродным электродом, свойства которого меняются в широком пределе при его легировании в двойном электрическом слое в ионной жидкости. В ходе работ показано, что без соответствующей зарядки электрода из нанотрубок прибор ведет себя, как резистор с линейным видом вольт амперной характеристики. Однако при ионной зарядке нанотрубок n- типом, проявляются свойства ассиметричного диода с выраженной зависимостью коэффициента выпрямления от напряжения зарядки нанотрубок и от типа ионной жидкости. Результат работ показывает, что данный тип ассиметричных органических диодов может быть использован, как для органических фотодетекторов, так и для фотовольтаических элементов и светодиодов.

Как хорошо известно, диод, как электронный твердотельный прибор, с двумя электродами был создан на заре кремниевой микроэлектроники. Его энергетическая диаграмма и вид вольтамперной характеристики приведены на рисунке 87. В ходе работ твердотельный диод противопоставляется органическому диоду, так как существует ряд отличительных особенностей в принципах их работы. Потому что бы понять, чем они отличаются друг от друга, и в чем схожи их функциональные свойства, будет возможно лучше объяснить и понять, как работает перестраиваемый органический диод.

Выпрямители работают на принципе асимметрии. если вакуумный диод работает на принципе ассиметрии катода и анода, где катод эмитирует электроны, а анод со знаком +

принимает их, то работа в противоположном направлении невозможна. Твердотельные неорганические диоды работают на ассиметрии легирования, как видно на рисунке 1, если создать легированые n или p области в неорганическом полупроводнике, то на месте контакта областей возникает обеднение носителями заряда и внутреннее электрическое поле, равное контактной разности потенциалов. Это поле, с достаточно большой напряженностью распространяется на несколько микрон позволяет разделять заряды разного знака (+ или -), таким образом, что при приложении положительного смещения на p- область и отрицательного на n область электрическое поле спрямляется, и электроны могут перемещаться по горизонтальному дну зоны проводимости, а дырки по валентной зоны соответственно. При обратном напряжении (на p -, на n область+), энергия уровня зоны проводимости поднимется, валентной зоны опустится, следовательно электрическое поле усиливается, зона обеднения расширяется и заряды, которые движутся к электродам, не могут преодолеть этот энергетический барьер. Ток, который идет в цепи в таком случае называется током насыщения обратной ветви, это ток неосновных носителей заряда, идущих по полю.

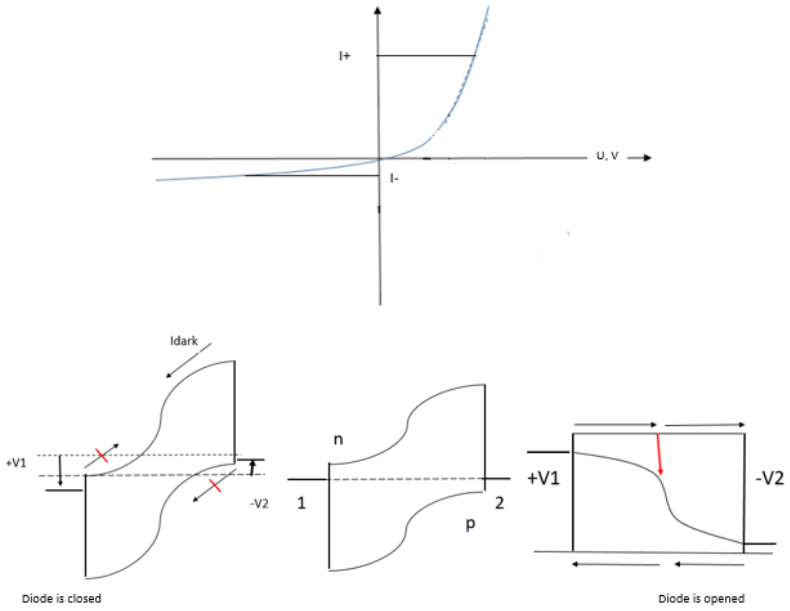


Рисунок 87 – Вид ВАХ неорганического диода и энергетических диаграмм, соответствующим режим работы

Одной из основных характеристик диода, как прибора является коэффициент выпрямления, который равен отношению тока при определенном напряжении на прямой и обратной ветви ВАХ (формула 7).

$$K = \frac{I^+}{I^-} \text{ при соотв. } U^+ \text{и } U^- \quad (7)$$

Для стандартных неорганических диодов коэффициент выпрямления достигает значений от 10^3 до 10^8. Неорганические диоды, приборы с легированными областями, это низкоомные приборы, имеющие основные носители заряда с исходными концентрациями порядка $10^{16\text{-}20}$ см ^{3}.

В свою очередь органический ассиметричный диод характеризуется тем, что органический полупроводник, к примеру полисопряженный полимер, поли -3 гексил тиофен (рисунок 88), его слой, помещается между двумя обкладками электродов, оксид индия олова и алюминий соответственно (рисунок).

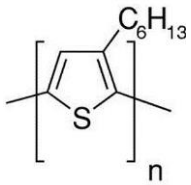


Рисунок 88 – Структурный вид молекулы РЗНТ

В данном случае асимметрия задается электродами, разницей работ выхода, один электрод имеет большую работу выхода *Ф1*, другой малую *Ф2*, за счет этого возникает встроенное поле. Это происходит за счет того, что в замкнутой системе уровень Ферми должен быть выровнен. При этом, в случае когда происходит выравнивание без всякого смещения, появляется наклон зон, как показано на рисунке 2 В, от электрода ITO (W_f ~4.7 эВ) к алюминию(W_f~4.3 эВ) появляется наклон зон, что соответствует возникновению электрического поля линейно распределенного по всей толщине органического полупроводника.

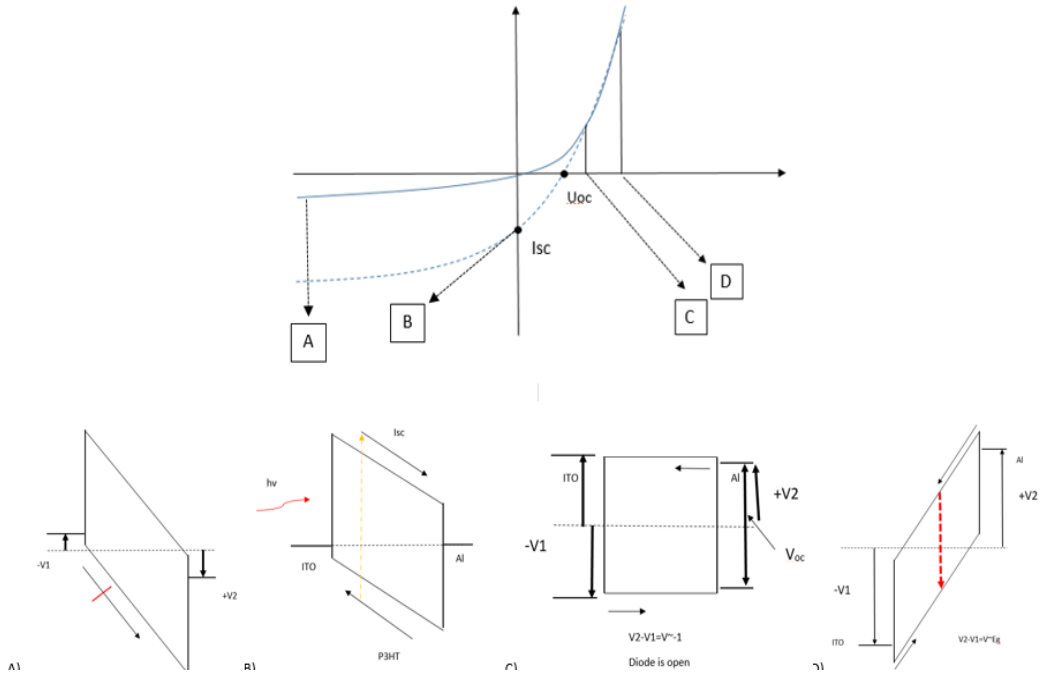


Рисунок 89 – ВАХ органического диода и солнечного элемента с соответствующими режимам работы энергетическими диаграммами

Это происходит ввиду того, в полимерные полупроводники в основном являются собственными полупроводниками или имеют невысокие концентрации НЗ р-типа (для РЗНТ - $2*10^{11}$ $см^{-3}$[162]; для PTB7 $3*10^{13}$ [163]) так как полимер не имеет основных носителей заряда, соответствующий прибор является высокоомным, нет зарядов, которые могли экранировать поле, как в неорганическом p-n переходе , поэтому поле в органическом диоде распределено равномерно. На алюминиевый электрод подается отрицательное смещение, на ITO положительное, при этом уровень алюминия смещается вверх, ITO вниз. Далее происходит выравнивание потенциала, электрическое поле в толщине пленки становится равным нулю, следовательно носители заряда могут двигаться свободно при увеличении внешнего смещения, что соответствует прямой ветви ВАХ и диаграмме на рисунке 89 (В).

При обратном смещении на обратной ветви (на алюминиевый электрод подается положительное смещение, на ITO отрицательное). Уровень ITO поднимается ещё вверх, алюминия ещё вниз, таким образом встроенное поле возрастает еще больше, поэтому при инжекции дырок из ITO в валентную зону, то им надо двигаться против электрического поля, что невозможно, поэтому режим становится запирающим (аналогично с инжекцией электронов из зоны проводимости и их движению по полю). Таким образом возникает очень малый ток, и большой коэффициент выпрямления, в хороших приборах. Если подать большое смещение на прямой ветви, тогда возникнет обратное электрическое поле, которое помогает электронам двигаться против поля и дыркам по полю (рисунок 89 г), если

электроны и дырки встретятся в некоторой области в середине пленки, то произойдет излучательная рекомбинация, называемая электролюминесценцией, это явление лежит в основе работы светодиодов. Данный эффект возникает, когда напряжение, поданное между электродами больше ширины запрещенной зоны органического полупроводника. Суммируя особенности работы органического диода, можно выделить следующие важные детали. Первое, асимметрия возникает за счет разности работ выход электронов, оно формирует встроенное электрическое поле и равномерно, линейно распределено по толщине полимерного, собственного слоя. Второе, инжекция электронов и дырок возникает за счет преодоления потенциального барьера, инжекция дырок из ITO происходит с преодолением меньшего потенциального барьера, чем при инжекции электронов из алюминия. Именно влияя на эти два параметра, уровень работы выхода и инжекцию, становится возможным управление свойствами диода. В свою очередь управление этими свойствами у наноструктурированных материалов происходит в широком пределе за счет их уникальных свойств. При инжекции большого числа носителей заряда, которые стабилизируются, к примеру ионами снаружи, т е при зарядке наноструктурированного материала снаружи, такого как углеродные нанотрубки, которые будут использоваться в качестве пористого, полупрозрачного электрода с большой величиной удельной поверхности для диодов и солнечных элементов. Принцип предлагаемого прибора и его описание представлены на рисунке 90.

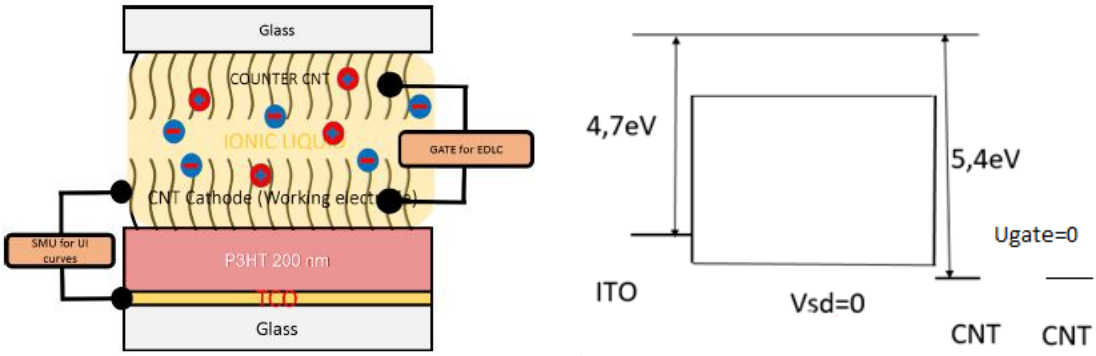


Рисунок 90 – Вид и энергетические диаграммы проектируемого органического диода

Устройство состоит из двух, подключенных параллельно друг другу отсеков. Первый отсек – два электрода с полисопряженыым полимером P3HT или PTB7 между ними, конструкция предполагает собой стеклянную подложку ITO слоем в качестве анода, слой P3HT 200 нм, и углеродные нанотрубки, нанесенные методом ламинирования. Второй отсек конструкции диода представляет собой слой ионной жидкости, DEME- BF_4, заключенная между двух электродов из углеродных нанотрубок, эту часть прибора можно назвать

конденсатором или суперконденсатором. Таким образом в элемент включен конденсатор, подключенный через общий электрод (углеродной нанотрубки) и диод. Устройство показано на рисунке 91. Слева показано расположение уровней ITO, РЗНТ, углеродных нанотрубок, причеем уровни нанотрубок расположены на расстояния Δ2 от дна валентной зоны, ITO на расстоянии Δ1, которые являются так называемыми барьерами для инжекции дырок, эти барьеры достаточно малы. Такое расположение получается в результате не слишком большой разницы работа выхода ITO и нанотрубок - 4,9-5,3 эВ, которые близки по значению к дну валентной зоны РЗНТ (5,0 эВ). Далее идут два энергетических уровня углеродных нанотрубок, они лежат на одном положении, так как между ними нет смещенния, которое будет представлять собой напряжение на затворе ($U_З$). Напряжение между ITO и нанотрубками обозначается напряжением $U_{source\text{-}drain}$ (Рисунок 92). Режимы работы органического диода на полимерных донорах представлено в таблице 8.

Таблица 8 – Режимы работы перестраиваемого органического диода с ионным затвором

Смещение на ионном затворе	Режим работы
$U_З$= 0 В	Напряжение на затворе и стоке-истоке равно 0, уровень ферми выровнен, образуется горизонтальное расположение E_f или совсем небольшой наклон, формируюший незначительное электрическое поле.
$U_З$> 0 В	Приложение отрицательное смещение на углеродные нанотрубки, и положительное на ITO формирует режим работы по прямой ветви ВАХ. Дырки будут инжектированы через барьер в валентную зону полимера, начнут двигаться вверх по полю, ее вид будет представлять прямую линию, аналогичной ВАХ резистора, или иметь небольшой наклон, обусловленный инжекцией в барьер.
$U_З$< 0 В	При обратном смещении произойдем симметричный процесс, формирующий обратную ветвь ВАХ.

Когда ионная часть суперкондесатора отключена, прибор работает как резистор, выпрямление тока отсутствует, К=1. Эффекты возникающие при включении суперконденсатора более показательно будет разобрать на примере полученных экспериментальных данных при приложении смещений на ионный затвор- 0; 0,5; 1; 1,5 В.

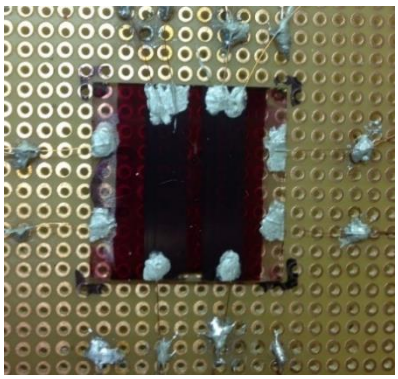


Рисунок 91 – Вид образца органического диода для измерений на основе P3HT

При выключенном суперконденсаторе прибор вел себя, как резистор, небольшой наклон , как и предполагалось был сформирован инжекцией в барьер, ВАХ представлена на рисунке 92.

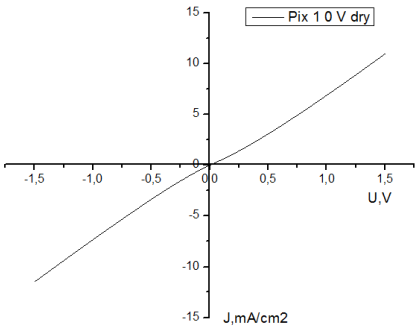


Рисунок 92- ВАХ органического диода при включенном суперконденсаторе

Далее при включении суперконденсатора и приложении соответствующего напряжения на затвор, Наклон ВАХ начал меняться, постепенно принимая вид ВАХ диода (Рисунок 93).

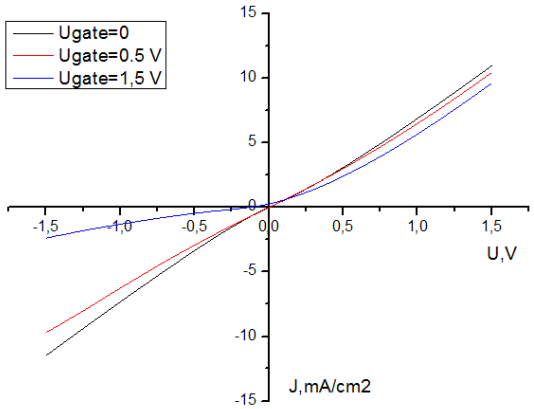


Рисунок 93 – ВАХ диода при соответствующий приложенных напряжения на затвор- 0; 0,5; 1,5 В

Данный процесс изменения режима работы ВАХ происходит за счет зарядки углеродных электродов ионами из ионной жидкости, при приложении положительного смещения на контр-электрод и заземления на рабочий. На последний под действием дрейфа приходят положительные ионы, которые помимо проникновения в трехмерную сетчатую структуру нанотрубок диффундируют между цепей полимера, соответственно легируют его, обогащая неосновными носителями заряда, и формируя p – слой на слое донорного полупроводника на контр электроде и n-слой на рабочем электроде, что в свою очередь создает p-n переход (Рисунок 94). При увеличении смещения на затворе соответствующие области постепенно распространяются на всю глубину объема полученных слоев.

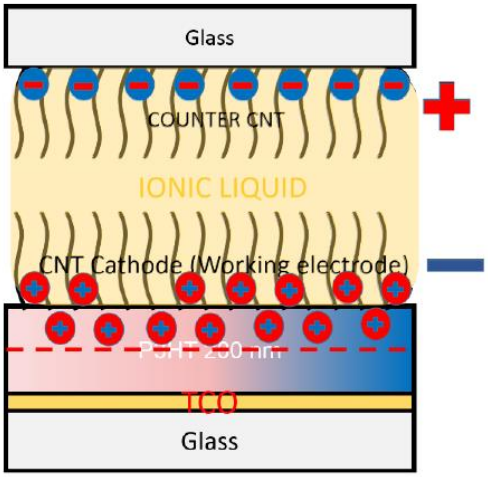


Рисунок 94 - Схема легирования полимера в режиме зарядки

5.2 Изменение оптических характеристик органических полупроводников при легировании в ДЭС

В процессе проведения легирования диодных структур исследуемых органических полупроводников визуально были отмечены изменения цвета тонкопленочных образцов P3HT и PTB7 в областях, расположенных на рабочих электродах и работающих в режим аккумуляции n- типа. Как можно увидеть на рисунке 95, оба полимера получили электрохромное изменение при смещениях на затворе $U_З$ >1.5 В.

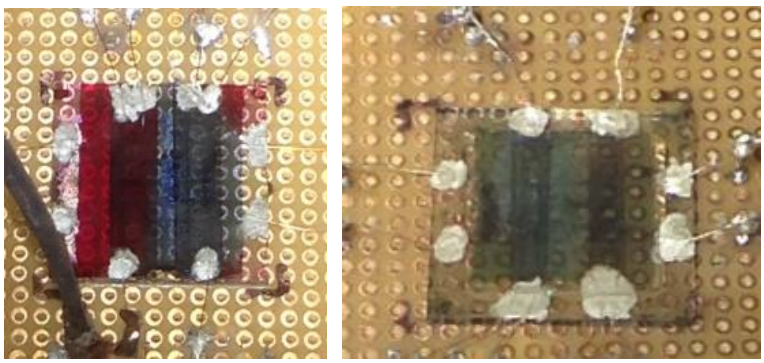


Рисунок 95 – Электрохромные изменения характеристик P3HT и PTB7 при ионном легировании в режиме зарядки и напряжении на затворе >1,5 В

Для количественной оценки изменения оптических свойств исследуемых органических полупроводников были измерены спектры оптического поглощения в видимом диапазоне для диодных структур, изготовленных на кварцевых стеклах. Базовой линией для измерения спектров поглощения являлись слои рабочих электродов УНТ в слое ионной жидкости.

На рисунке 96 представлены изменение поглощения для слоя донорного полупроводника P3HT в условиях легирования n-типом.

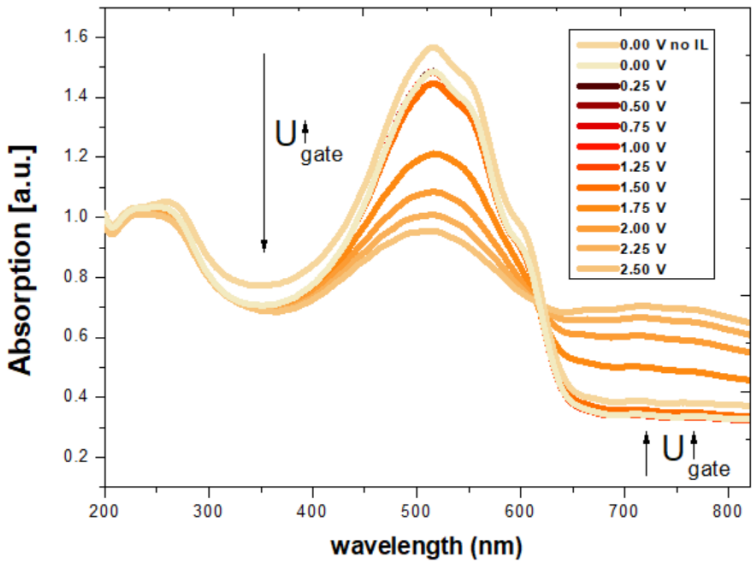


Рисунок 96 – Измерения поглощения для слоев полупроводника P3HT при легировании в ДЭС ионного затвора

Как видно из полученной зависимости оптического поглощения для P3HT в условиях аккумуляции n- типа есть несколько стадий процесса. При смещения на затворе 0.00 В…1.50 В изменения в поглощении практически отсутствуют, что говорит об

электростатической природе взаимодействия ДЭС с полупроводником. Однако при смещениях более 2.00 В наблюдаются снижение интенсивности по основным пикам поглощения на 520 нм, что говорит о начале электрохромных изменений, вызванных процессом окисления полимерных цепей P3HT. Непосредственное окисление, вызванное электрохимической реакцией с катионами $DEME^+$ приводит к нарушению эффективного сопряжения при взаимодействии с путем аммониевыми группами ионной жидкости, такой эффект напрямую влияет на потенциал ионизации, профиль поглощения и перенос носителей заряда. В тоже время усиление поглощение в длинноволновой части спектра связано с возникновением окисляющих поляронов (структурами полимерная цепь – ионный радикал $DEME^+$), которые приводят к деградации основных свойств полимера. Данный эффект наблюдался другими научными группами[164] при исследовании redox процессов на сопряженных Alkoxy-BDT полимерных полупроводниках и их зарядке в растворах электролитов.

На рисунке 97 представлены спектры поглощения для слоев органического донора PTB7 при аккумуляции n-типом с ДЭС ионного затвора.

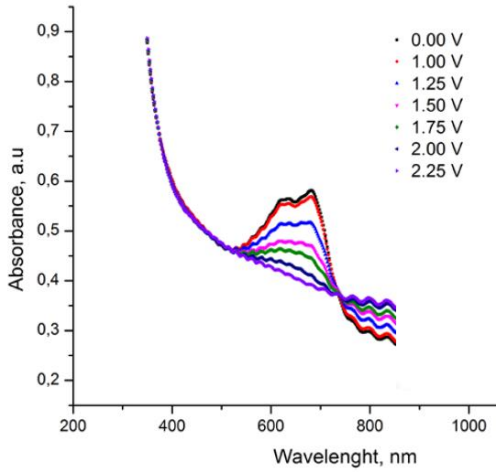


Рисунок 97 – Изменение спектров поглощения для исследуемых образцов слоев PTB7

По аналогии с результатами, полученными для образцов P3HT, слои PTB7 также показали электрохромные изменения спектров поглощения с увеличением напряжения на затворе. Однако с данным материалом потери интенсивности по основному пику в области 710 нм начали происходить при смещениях 1.25 – 1.50 В, что говорит о начале электрохимической реакции.

Как уже отмечалось ранее, специфика взаимодействия ДЭС ионного затвора при интеграции в ОСЭ будет иметь свои детали, так как поверхность взаимодействия будет иметь фазы доноров и акцепторов, поэтому было проведено измерение слоев PCBM в

аналогичных условиях зарядки, спектры оптического поглощения представлена на рисунке 98.

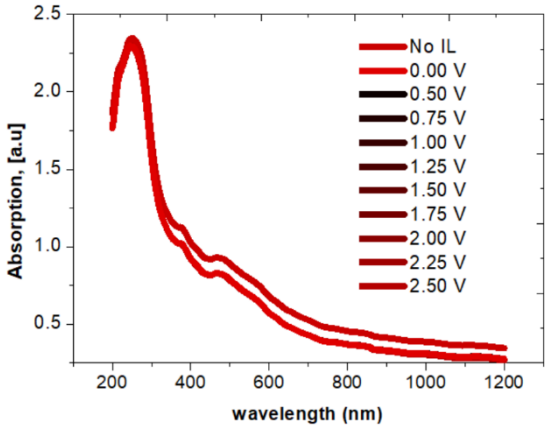


Рисунок 98 – Изменение спектров поглощения PCBM при взаимодействии с ДЭС ионного затвора

Как видно из представленных спектров для PCBM, при увеличении смещения на затворе не происходит элекрохромного изменения и потерь в поглощении, изменение в уровне базовой линии говорит о появлении поляронных эффектов, вызванных адсорбции ионов, однако процесс взаимодействия PCBM с ДЭС имеет электростатических характер.

По полученным результатам в данной работе можно сделать следующие выводы:

1) Электронно транспортный материал PCBM имеет электростатическую природу взаимодействия с ДЭС при используемых параметрах режимов аккумуляции;
2) Донорные полупроводники P3HT и PTB7 подвержены электрохимическому взаимодействию при режимах аккумуляции n-типа, что сопровождается электрохромными изменениями потери поглощения основных пиков, сильному окисления и формированиях поляронов с радикалами катионов $DEME^+$ при напряжениях на смещении 1.50 …2.00 В.
3) При формировании ДЭС с диодными структурами донорных полупроводников возникают встроенные барьеры при индуцировании переходов p – (собственный орг. п/п) /n – (электростатически легированный донор)

5.3 Интеграция ионного затвора в структуры органических солнечных элементов

Для интеграции ионного затвора в структуру ОСЭ били использованы p-i-n конфигурации устройств, описанные в главе 5.2. Схема архитектуры разработанного устройства представлена на рисунке 99 далее.

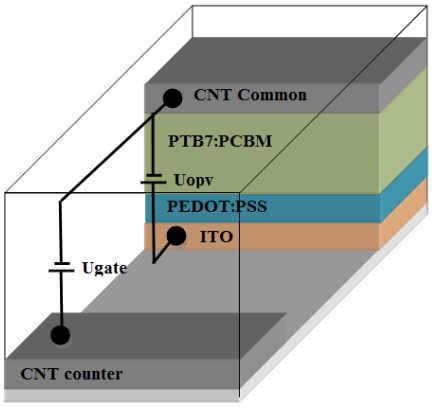


Рисунок 99 - Схема архитектуры устройства с ионным затвором

Как показано на схеме рисунках 100,101 контр-электрод и катод заряжаются при подаче разности потенциалов на затвор. В результате этого, как показано на диаграммах нейтрального и заряженного состояний, ионы DEME BF4 двигаются по и против электрического поля, соответственно полярности в направления рабочего и противоэлектрода.

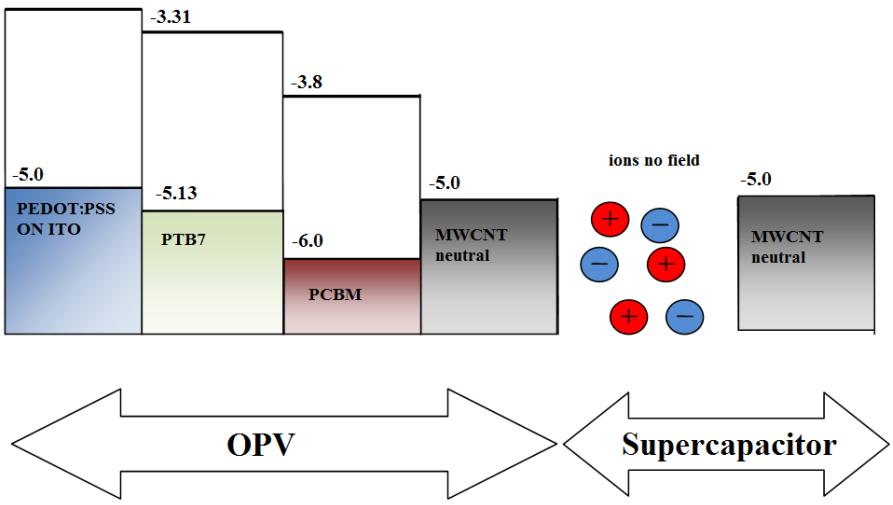


Рисунок 100 – Зонная диаграмма солнечного элемента с ионным затвором в нейтральном состоянии

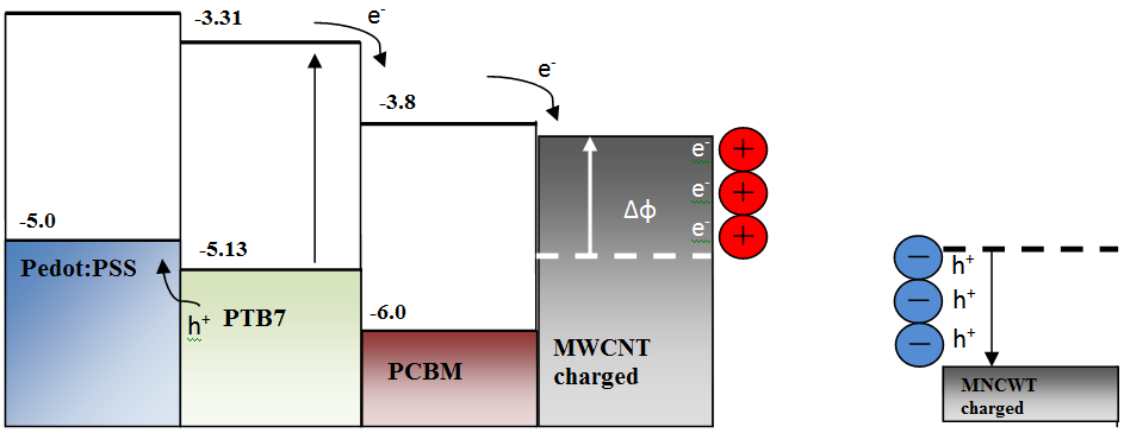


Рисунок 101 – Зонная диаграмма солнечного элемента с ионным затвором в заряженном состоянии

При притяжении положительных ионов на рабочий электрод, индуцируется отрицательный заряд электронов в углеродном электроде, образуя кулоновское взаимодействие. Расчет соответствующей модели ДЭС, представленной кафедрой физики Университете Техаса в Далласе, при используемом методе зарядки показал содержание $5.8*10^{20}$ ионов/см^3, что ориентировочно составляет около 50 атомов углерода на 1 ион. Инжектированные таким образом заряды существенно повышают уровень Ферми УНТ, эффективно легируя материал. При нарастании этого эффекта увеличивается разница работ выхода УНТ и ITO с PEDOT:PSS , что увеличивает встроенное поле, а значит разделение экситонов и сбор зарядов в целом. Поэтому изначально наблюдается достаточно малый фототок, который увеличивается при нарастании встроенного поля.

5.4 Органические солнечные элементы с донором PTB7 и интегрированным ионным затвором

При интеграции ионного затвора в ОСЭ с донором PTB7 и анализе режимов работы устройств было выявлено наличие нескольких режимов работы устройств, имеющие корреляцию с изменением характеристик ранее изученных диодных структур электронно транспортных слоев и органических полупроводников p-типа. Измерения проводились для структур образцов без контакта с ионной жидкость, которое, отмечено, как состояние “dry”, а также при смачивании структуры ионной жидкостью (отмечено, как состояние “wet”). Измерения ВАХ проводились в течение 5 минут. Графики ВАХ, измеренные при стандартных условиях представлены на рисунке 102 и таблице 9.

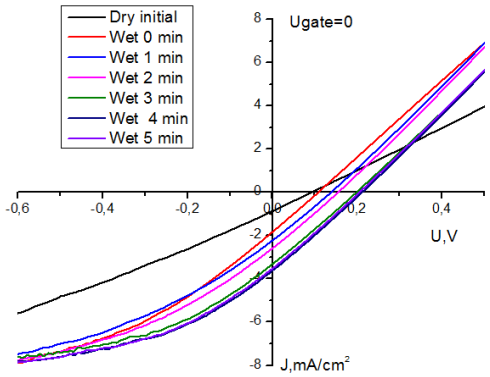


Рисунок 102 - ВАХ ОСЭ с PTB7 донором при ионной зарядке без смещения на ионном затворе

Таблица 9 – Выходные характеристики ОСЭ с PTB7 донором при смачивании катода ИЖ

Условия измерений	Uxx, В	$J_{кз}$ (мА/см2)	ФЗ	КПД (%)
Dry	0,095	0,826	0,255	0,020
Wet 0 min	0,105	1,754	0,273	0,050
Wet 1 min	0,136	2,148	0,273	0,080
Wet 2 min	0,156	2,514	0,265	0,104
Wet 3 min	0,196	3,243	0,266	0,169
Wet 4 min	0,216	3,541	0,260	0,199
Wet 5 min	0,206	3,454	0,264	0,188

Анализ выходных данный ОСЭ PTB7 в режиме работы в контакте с ионной жидкостью и нулевым смещение на затворе показало существенное увеличение U_{xx} с 0.095 В при начальных условиях до >0.2 В по истечению первых пяти минут и последующим выходом на насыщение. Вместе с тем стоит отметить рост плоности тока коротокго замыкания, что говорит о повышение эффективности сбора НЗ, повышения уровня электрического поля в устройстве, вызванного изменением значения работы выхода УНТ электрода при адсорбции ионов на поверхности. Далее при повышении $U_З$ напряжения было определено и зафиксировано явление легирования углеродных нанотрубок (снижение работы выхода) и самого полимера PTB7 при увеличении напряжении на затворе с пиковым значением эффективности при 1,5 В (рисунок 103, таблица 10).

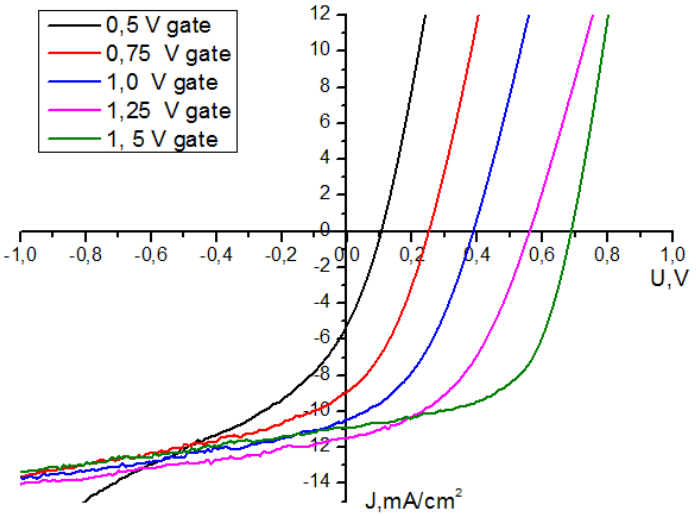


Рисунок 103 – Улучшение выходных характеристик солнечного элемента PTB7 с ионным затвором до 1,5 В

Таблица 10 - Выходные характеристики солнечного элемента PTB7 с ионным затвором до 1,5 В

$U_З$, В	Uxx, В	$J_{кз}$ (мА/см2)	ФЗ	КПД (%)	R_{sh}, Ом*см^2	R_s, Ом*см^2
0,75	0,246	8,857	0,363	0,793	1,30E+04	8,03
1,00	0,387	10,447	0,401	1,619	8,62E+03	10,08
1,25	0,558	11,465	0,446	2,853	5,11E+03	14,20
1,50	0,688	10,905	0,564	4,233	2,94E+03	7,41

Однако при последующем увеличении смещения на затворе все выходные характеристики начали снижаться, с фактическим отсутствием напряжения холостого хода при смещении более 2.5 В. В первую очередь стоит отметить снижение U_{xx}, как главного индикатора изменений свойств объемного гетероперехода на границе с ДЭС. Данные по динамике изменений характеристик представлены на рисунке 104 и таблице 11.

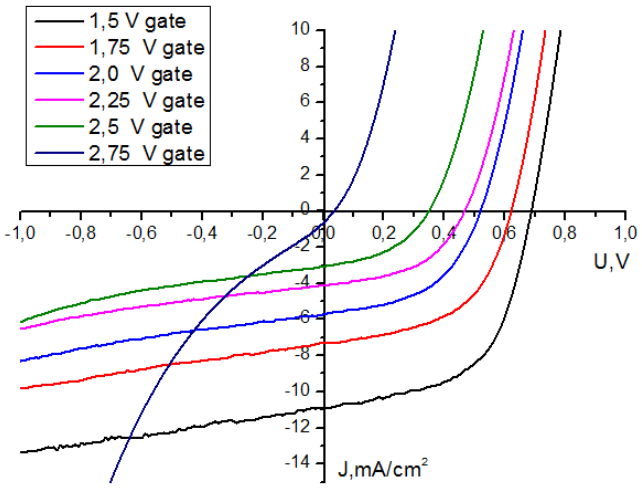


Рисунок 104 – Деградация выходных характеристик и пробой солнечного элемента PTB7 с ионным затвором после напряжения 1,5 В

Таблица 11- Выходные характеристики солнечного элемента PTB7 с ионным затвором после 1,5 В

$U_З$, В	Uxx, В	$J_{кз}$ (мА/см2)	ФЗ	КПД (%)	R_{sh}, Ом*см^2
1,50	0,688	10,905	0,564	4,233	2,94E+03
1,75	0,618	7,297	0,534	2,410	1,34E+03
2,00	0,518	5,692	0,502	1,479	1,21E+03
2,25	0,467	4,103	0,487	0,934	9,71E+02
2,50	0,347	3,053	0,438	0,463	5,39E+02
2,75	0,035	0,575	0,301	0,006	9,05E+01

Как видно из представленных данных, использование ионного затвора позволило увеличить КПД устройства с начальных 0.02 % до 4.23 %, что является ясным показателем эффективности использования подхода при легировании в ДЭС. Важным показателем является рост напряжения холостого хода до 0.69 В, что свидетельствует о повышение уровня напряженности электрического устройства в объеме ОГП ОСЭ. Параллельно U_{xx} также растет плотность тока короткого замыкания до величин ~10.9 мА/см^2, что свидетельствует о положительном эффекте легирования , но недостаточном приближении к опорным образцам с металлическими электродами. Анализ выходных данных в области графиков ВАХ в области нулевых смещений показывает значения шунтирующего сопротивления в диапазоне единиц кОм*см^2, что является показателем высоких токовых утечек связанных с проколами УНТ вглубь ОГП и повышающих величину рекомбинационного тока.

Также определены пики по шунтирующему сопротивлению в зависимости от напряжения на затворе (рисунок 105), что соответствует предположениям о формировании

p-n перехода при диффузии ионов в полимерные цепи (образование пика по шунтрирующему сопротивлению).

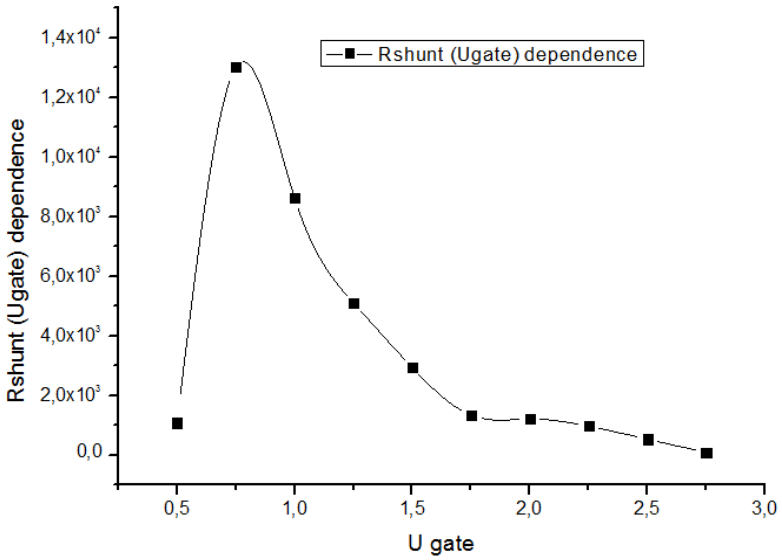


Рисунок 105 – Зависимость шунтирующего сопротивления от напряжения на затворе

По результатам исследования эффектов интеграции ионного затвора в структуру ОСЭ PTB7 был зафиксирован четкий эффект повышения КПД устройства и переход в режиме работы от резистора к фотовольтаическому элементу. Вместе с тем главным недостатком данной структуры стоит признать высокие токовые утечки устройства, которые ограничивают сбор НЗ со стороны катода. Поэтому для данная конфигурация была доработана с внедрение дополнительного закрывающего электронно транспортного слоя C_{60} сверху ОГП.

5.5 Органические солнечные элементы с донором P3HT и интегрированным ионным затвором

Аналогично представленной ранее структуре ОСЭ с донором PTB7была представлена структуре ОСЭ с донором P3HT для определения различий в динамике повышения выходных характеристик при увеличении смещения на ионном затворе. Выходные данные при начальных условиях без контакта с ионной жидкостью, смачивании и низких смещениях U_3 представлены на рисунке 106 и таблице 12.

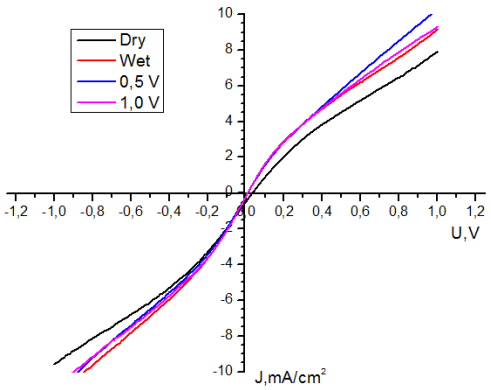


Рисунок 106 – ВАХ ОСЭ с донором РЗНТ при начальных условиях и постепенном увеличении смещения $U_З$

Таблица 12 - Выходные параметры ОСЭ с донором РЗНТ в начальных условиях и постепенном смещении на затворе

$U_З$, В	Uxx, В	$J_{кз}$ (мА/см2)	ФЗ	КПД, %
Dry	0,04	0,42	0,28	0,004
Wet (0/5 мин)	0,005/0,002	0,06/0,003	-	-
0,5	0,015	0,09	0,33	0,0004
1,0	0,015	0,09	0,33	0,0004

Анализ полученных выходных данных при начальных условиях показал ВАХ динамического перехода, но без какого либо роста напряжения холостого хода, что говорит об отсутствии изменений в электрофизических свойствах устройств, связанных с более высокими энергетическими уровнями LUMO/HOMO для РЗНТ в сравнении с PTB7, что требует более высоких напряжений для перехода в режим аккумуляции на ОГП. Динамика изменения выходных характеристика при $U_З$=1.50 … 2.50 В представлена в таблице 13.

Таблица 13 – Выходные параметры ОСЭ РЗНТ при смещении на затворе >1.50 В

$U_З$, В	Uxx, В	$J_{кз}$ (мА/см2)	ФЗ	КПД, %
1,50	0,136	1,39	0,24	0,04
2,00	0,689	4,80	0,27	0,90
2,50	0,688	6,39	0,39	1,71
2,75	0,668	4,18	0,28	0,79

Анализ динамики изменения выходных параметров ВАХ для ОСЭ с РЗНТ донором показал, что устройство включается в фотовольтаический режим на больших $U_З$ по

сравнению с донором PTB7, так как пиковое значение U_{xx} достигается при $U_З$= 2.0 В. Однако вместе с тем n-легирование в режиме аккумуляции не позволяет оптимальном образом воздействием на ОГП и перейти к диодной зависимости ВАХ с фактором заполнения более 0.5. Поэтому исследования по дальнейшей оптимизации архитектур ОСЭ были направлены на структуры с донором PTB7.

Введение дополнительного электрон транспортного слоя C60 для солнечных элементов PTB7:PCBM с ионным затвором

Далее для повышения уровня сбора носителей зарядов, возможного уменьшения пикового значения напряжения на затворе был введен дополнительный электронно-траспортный слой фуллерена C60 - 10 нм (рисунок 107). Фуллерен C60 был был нанесен методом термического испарения до толщины 10 нм при уровне вакуума $2*10^{-6}$ Торр. Ввод электронно-транспортного слоя поверх объемного гетероперехода значительно снижает уровень рекомбинации и потери в сборе зарядов, связанные с движение диссоциировавших из экситона дырок и электронов к однополярным электродам (рисунок 108).

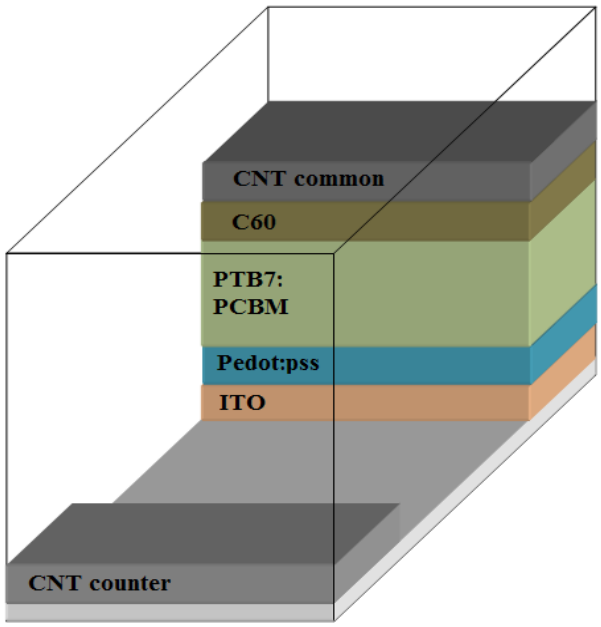


Рисунок 107– Схема устройства с ионной зарядкой и дополнительным электронно-транспортным слоем фуллерена C60

Зонная диаграмма устройства с дополнительным электронно – транспортным слоем C60 представлена на рисунке 108.

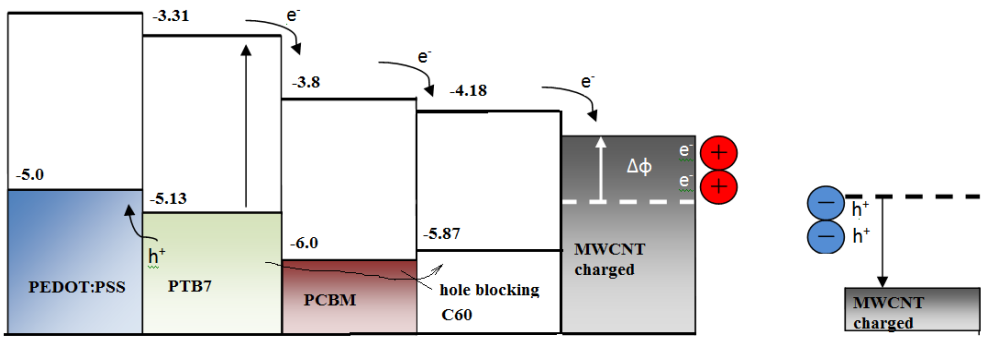


Рисунок 108– Зонная диаграмма солнечного элемента электронно-траспортным слоем C60 и ионным затвором в заряженном состоянии

Динамика изменений выходных параметров ОСЭ с ЭТС PCBM-C60 представлена в таблице 13 и графиках 109, 110, 111, отображающих начальные условия, выход на пиковые значения при U_3 <1.5 В; а также деградации выходных характеристик при U_3 >1.5 В.

Таблица 13 - Выходные параметры ВАХ PTB7 PCBM –C60 при увеличении U_3

U_3, В	Uxx, В	$J_{кз}$ (мА/см2)	ФЗ	КПД (%)	R_{sh}, Ом*см^2	R_s, Ом*см^2
dry	0,42	4,38	0,29	0,54	4,32E+03	441,92
Wet	0,53	4,85	0,33	0,85	9,34E+02	134,90
Wet 5..15 мин	0,56	3,42	0,36	0,69	1,97E+03	90,060
0,50	0,53	7,42	0,39	1,54	3,47E+03	5,25
0,75	0,55	9,29	0,39	2,01	1,96E+04	4,36
1,00	0,53	10,69	0,42	2,40	3,57E+04	3,464
1,25	0,53	13,02	0,44	3,04	9,96E+03	3,47
1,50	0,52	16,30	0,53	4,48	1,23E+03	2,50
1,75	0,44	15,00	0,44	2,90	3,86E+02	1,91
2,00	0,43	13,55	0,42	2,43	3,08E+02	1,893
2,25	0,18	7,79	0,29	0,43	3,93E+01	2,104
2,50	0,09	0,85	0,29	0,02	3,06E+02	7,858
2,75	0,05	0,05	0,33	0,001	1,46E+02	11,592

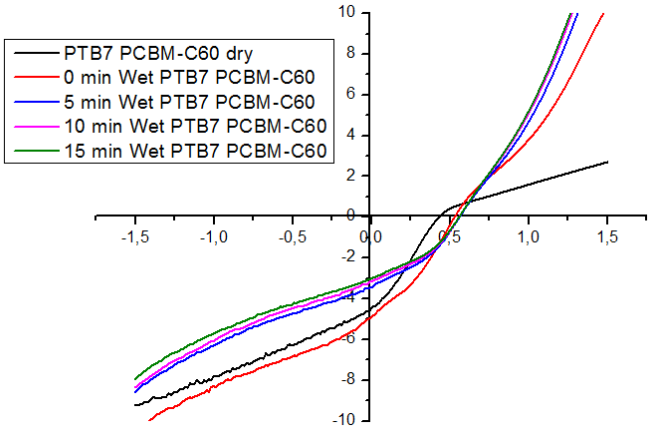


Рисунок 109 – ВАХ ОСЭ с PCBM-C_{60} ЭТС при начальных условиях контакта с ИЖ

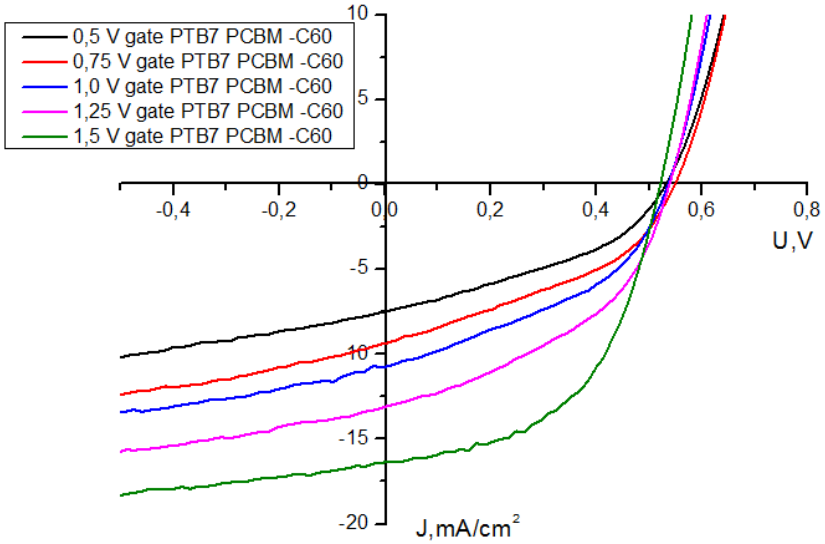


Рисунок 110 – ВАХ ОСЭ с PCBM-C_{60} ЭТС при $U_З$=0.50…1.50 В

После пика на 1,5 В началась деградация всех выходных характеристик (рисунок 111), таблица 14).

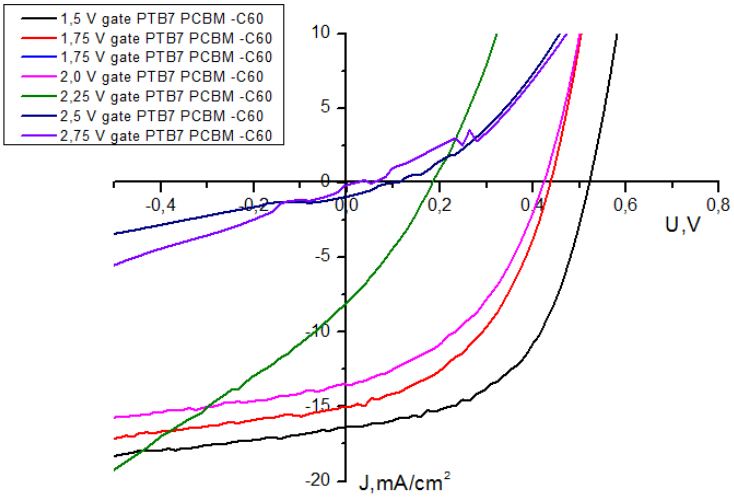
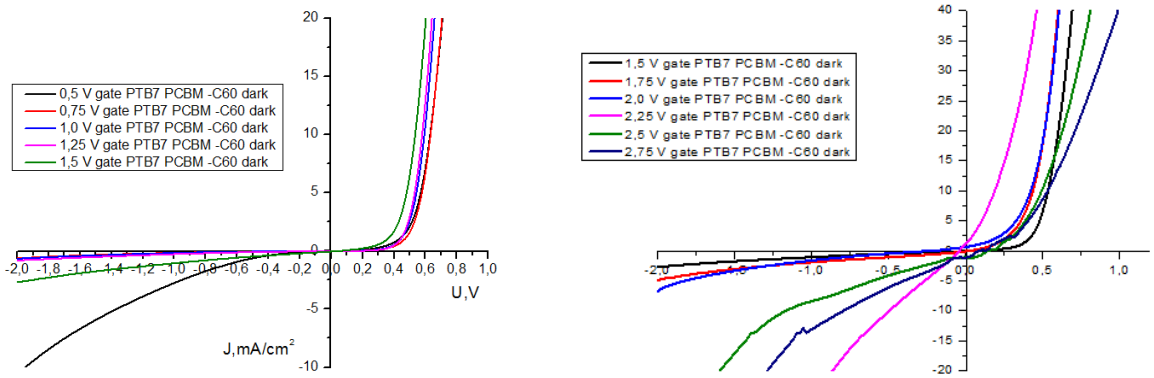


Рисунок 111 – Деградация выходных характеристик PTB7 PCBM-C60 SC после пикового значения напряжения на затворе

Для определения динамики изменения свойств интерфейса двойного электронно транспортного слоя были измерены темновые характеристики устройств до/после достижения пикового значения эффективности для оценки снижения порогового напряжения открытия канала на структурах ОСЭ.



(а) (б)

Рисунок 112 – Темновая ВАХ СЭ при увеличении напряжения на затворе до 1.5 В (а) и после пикового значения напряжения на затворе (б)

Анализ темновых характеристик полученных устройств показал значительное снижение порогового напряжения диода при увеличении напряжении на затворе с 0.21 В до 0.01 (области насыщения при $U_З$> 1.50 В), что свидетельствует о распространении области n – аккумуляцию на весь слой C_{60}, а также ОГП PTB7:PCBM, как это показано на рисунке 113.

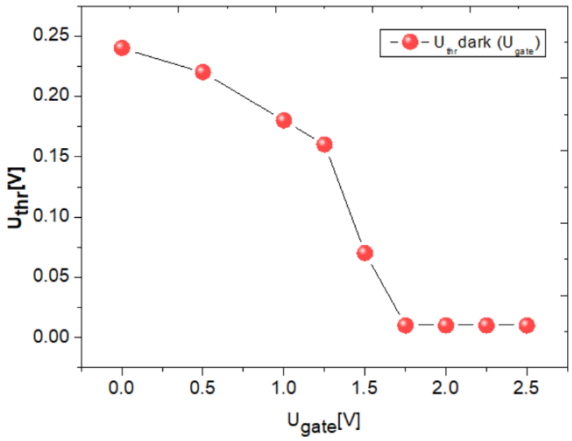
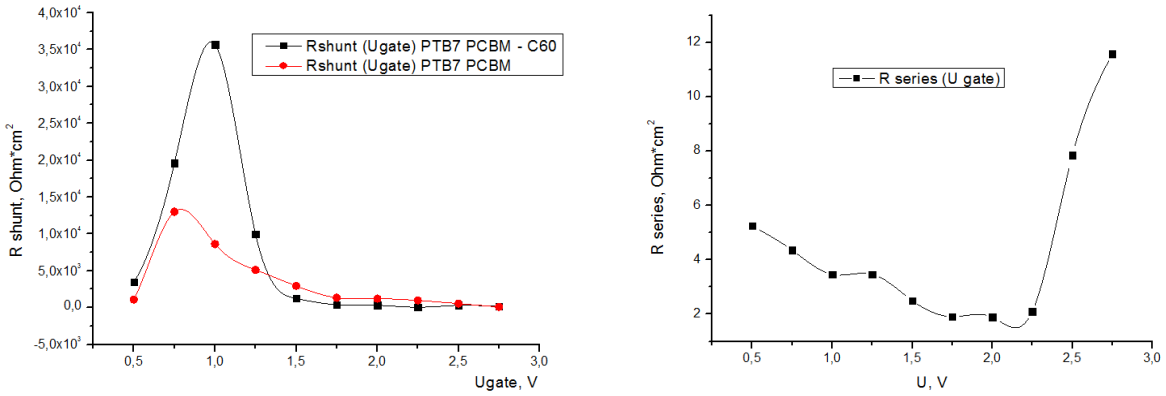


Рисунок 113 – Изменение порогового напряжения темновых характеристик при увеличении напряжении на затворе

При расчете основных характеристик было обнаружено смещение пиков по шунтирующему и последовательному сопротивлению, что объясняется добавлением высокооомного слоя (пик по шунтирующему сопротивлению – рисунок 113) с выгодным энергетическим положением для электронов (снижение последовательного сопротивления фуллерен – УНТ рисунок 114).

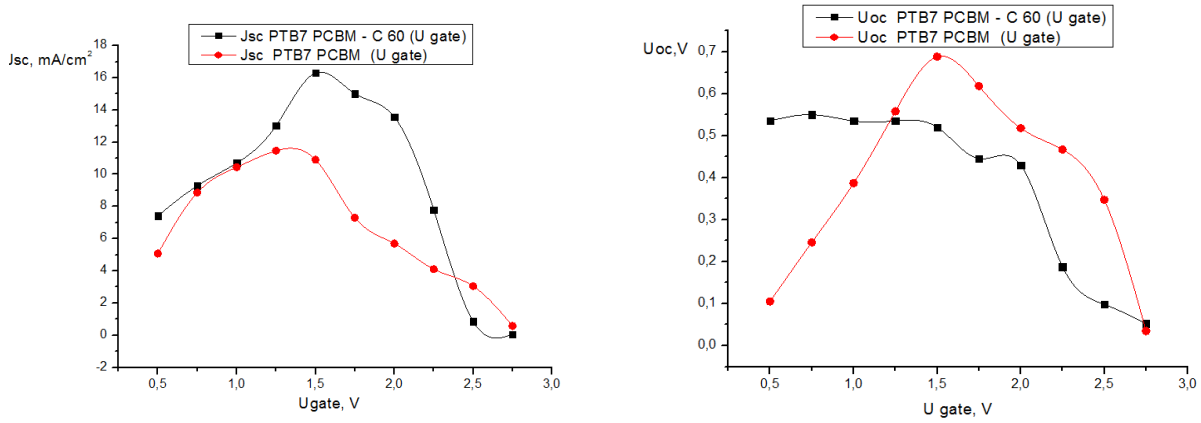


(а) (б)

Рисунок 114 – Сравнение пиков по шунтирующему сопротивлению (а) и последовательному сопротивлению (б) от напряжения на затворе при использовании дополнительного слоя C_{60}

Далее представлены сравнение зависимостей по параметрам $J_{кз}$, U_{xx}, ФЗ и КПД от напряжения на затворе при использовании дополнительного слоя C_{60}, ожидаемо вырос ток короткого замыкания (рисунок 115а), так как был снижен рекомбинационный ток и утечки, однако в то же время снизилось напряжение холостого хода (рисунок 115б), так как оно

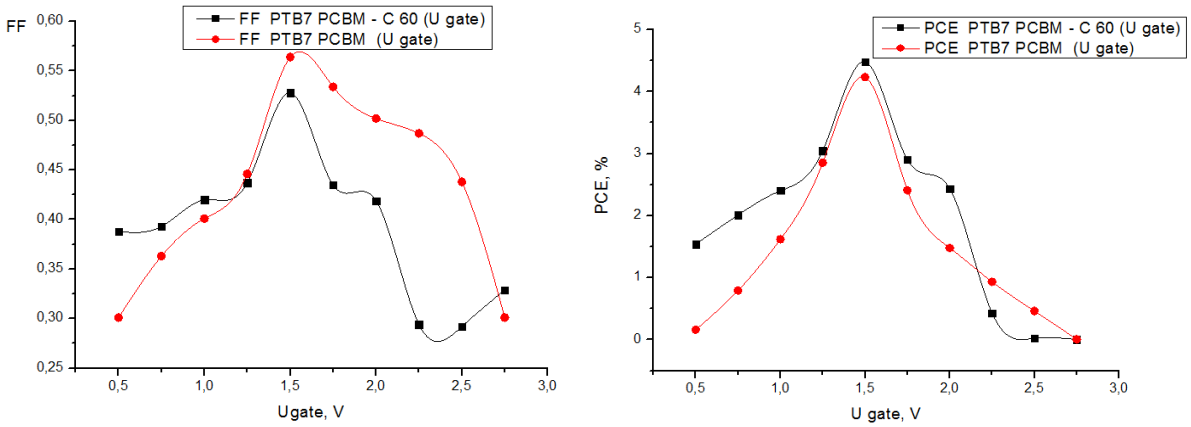
образовано HOMO PTB7 и LUMO C_{60}. В свою очередь LUMO C60 расположен ниже LUMO PCBM на 1 эВ, как это было представлено на эскизе зонной диаграммы.



(а) (б)

Рисунок 115 - сравнение зависимостей по параметрам Jкз от напряжения на затворе (а) и по значениям U_{xx} (б) при использовании дополнительного слоя C60

Фактор заполнения остался на уровне одного прядка – 0,5-0,55 ;что свидетельствует о стабильном качестве объемного гетероперехода (рисунок 82). В целом удалось увеличить эффективность- 0,3 % (рисунок 116), что в основном является результатом существенного увеличения генерации фототка при вводе дополнительного фуллеренового слоя.



(а) (б)

Рисунок 116 - Сравнение зависимостей по параметрам FF (а) и КПД (б) от напряжения на затворе при использовании дополнительного слоя C60 для ОСЭ с донором PTB7

Выводы по разделу:

В ходе исследований по внедрению дополнительного электронно транспортного слоя C_{60} на поверхность ОГП ОСЭ с донором PTB7 было получено существенное увеличение тока короткого замыкания с пиковым значением при $U_З$= 1.50 В на уровне >16 мА/см^2. Однако несоотвествие уровней LUMO для акцепторов PCBM и C60 привело к падению напряжения открытой цепи с 0.69 В до 0.52 В, также не смотря на увеличение шунтирующего сопротивления на порядок (с достижением величин 10^4 Ом*см^2) значения фактора заполнения при выхоле на реим максимальной производительности были снижены до диапазона 0.5 – 0.6 В, что говорит о микропроколах УНТ в слой ОГП, однако в конечном результате КПД был повышен на 0.3 % , что говорит о преимуществе данного подхода.

5.6 Тандемный органический солнечный элемента с ионным затвором

В данном разделе будет представлена новая концепция устройства при совмещении двух ОСЭ с общим ионным затвором для тандемной конфигурации.

Полимерные полупроводники являются перспективными материалами для тонкопленочной фотовольтаики благодаря их высокому уровню поглощения. Коэффициент полезного действия (КПД), органических фотовольтаических устройств (ОФУ) на 2020 г составляет более 17 %[165]. Несмотря на существенный прогресс в развитии данной области органические солнечные элементы ограничены в эффективности по причине сложной оптимизации ширины запрещенной зоны по сравнению с неорганическими аналогами. Подборка фото активных полимерных полупроводников с различной спектральной чувствительностью каждого отдельного фотоэлемента в тандемном устройстве позволяет обойти эти ограничения. Тандемные ОФУ в последовательном соединении являются наиболее распространенной архитектурой, используемой для многопереходных устройств на основе полимерных подъячеек.

В этой конструкции устройства электронно транспортный слой, рекомбинационный слой для переноса дырок соединяют два независимых фотоактивных слоя, формирующих подъячейки, в конфигурации с двумя электродными выводами. Соединение подъячеек в последовательной конфигурации увеличивает напряжение холостого хода тандемного устройства, но, в тоже время минимизирует общий ток тандема по минимальному значению тока двух подъячеек. В свою очередь, параллельные тандемы с трех электродными выводами[166], [167] или конфигурациями с четырьмя выводами[168], [169] требуют использования общего электрода с высокой проводимостью, либо анода, либо катода, соединяющего два вспомогательных элемента ОФУ через прозрачное проводящее покрытие (преимущества и специфика обоих типов соединений обсуждается в статьях[170]–[172]). Этот промежуточный слой должен быть оптически прозрачным. Слои на основе из углеродных нанотрубок (УНТ) демонстрируют более высокую оптическую прозрачность, что дает им определенное преимущество перед металлическими слоями.

УНТ уже использовались в работах по созданию монолитных параллельных тандемные устройств в качестве коллекторов положительных зарядов, иными словами, трехмерный электрод представлял собой межслойный общий анод[173]. Использование такой конфигурации устройств для создания монолитных тандемов ОФУ требуют особой осторожности при нанесении слоев, чтобы избежать закорачивания одной или обеих подъячеек. Новый метод, описанный в данном разделе, значительно упрощает изготовление тандемов, помещая два электрода УНТ поверх полимерных активных слоев каждого из двух

ОСЭ, а затем соединяя два отдельных устройства вместе (после введения ионной жидкости поверх ламинированных ОСЭ), механически прижимая их и соединяя два электрода МСУНТ, которые также находятся в контакте с ионной жидкостью друг на друге, как это показано на рисунках xx. Представленный метод позволяет изготавливать целое тандемное устройство без применения вакуумных методов обработки, используя только сухое ламинирование (для слоев МСУНТ).

Слои многостенных УНТ (изображения, полученные с помощью СЭМ-микроскопии, представленные на рисунках 118 (а) (б) не являются изначально оптимальными материалами для использования в качестве электрода в ОФУ, поскольку они имеют высокую работу выхода (в диапазоне 5,1-5,4 эВ, в зависимости от условий синтеза), и поэтому им требуется легирование n-типа, чтобы поднять уровень Ферми и, таким образом, уменьшить работу выхода[174], [175], чтобы собирать электроны из фотоактивной области солнечного элемента[167]. Представленный в данной работе подход с использованием электрическая двухслойная зарядки (ДЭС) в ионной жидкости, может использоваться для достижения сдвига работы выхода электродов УНТ - эта концепция используется в нашей работе для тандемной архитектуры (как показано на рисунке 3., где электроды МСУНТ из двух подъячеек, пропитанных ионной жидкостью, образуют один общий электрод тандемного устройства (общий 3-й электрод) и другой электрод МСУНТ под названием «противоэлектрод» образует горизонтальный ионный затвор рядом с устройством для зарядки ДЭС, при приложении к нему напряжение затвора $U_з$, как показано в нижней части рисунке 119).

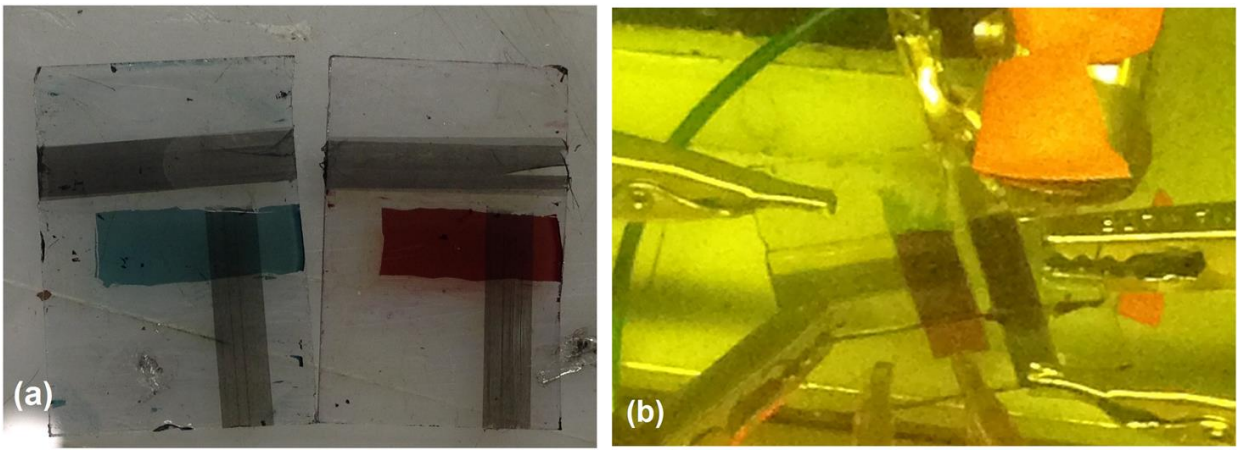
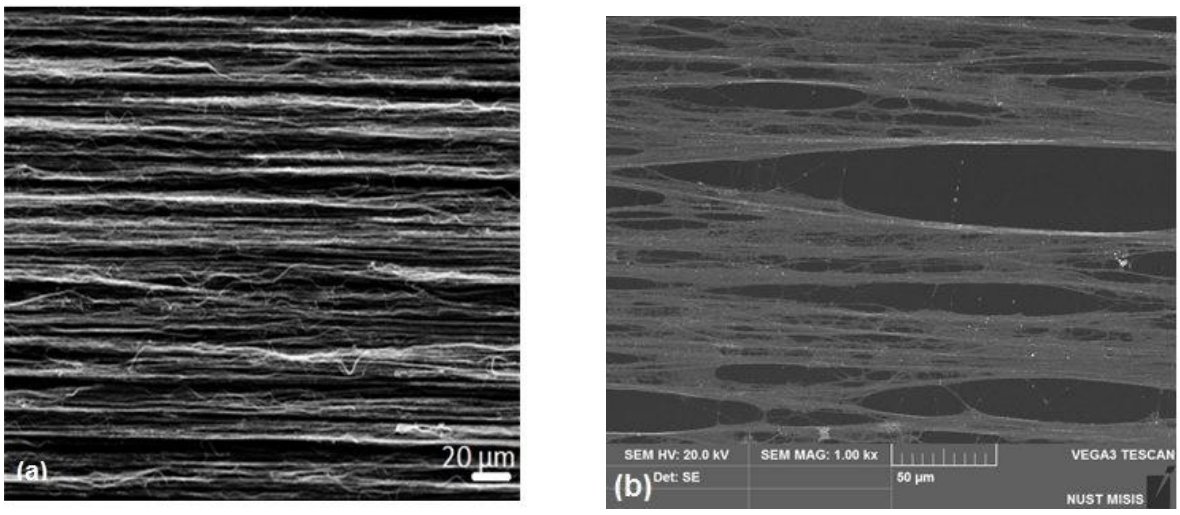


Рисунок 118 - (а) Отдельные подъячейки ОФУ с ламинированными полупрозрачными катодами МСУНТ; (б) Собранный тандем с соединением элементов лицом к лицу после введения ионной жидкости

Преимущества использования МСУНТ очевидны: МСУНТ представляют собой отдельно стоящие механически прочные слои, которые легко отделяются от вертикально ориентированного лесов МСУНТ, а затем подвергаются сухому ламинированию, как скотч, на любую поверхность без необходимости процесс переноса с опорных мембран. Такие МСУНТ обеспечивают сбор зарядов в ОФУ, но они изначально имеют высокое поверхностное сопротивление R_{sheet} ~ 500-1000 Ом / кв в нелегированном состоянии. Поэтому одним из мотивов нашего настоящего исследования является выяснение, может ли аккумуляция в электростатическом режиме снизить R_{sheet} до уровня <100 Ом / кв, требуемого для фотоэлектрических применений, при достаточно высокой оптической передаче T> 75-80%. Аккумулция n- типом в ДЭС ионного затвора позволит изменить работу выхода МСУНТ в широком диапазоне +/- 0,5-0,9 эВ при малых значениях Uз <1,5 эВ, но неясно, какие будут изменения при более высоких значениях $U_з$, когда большее повышение уровня Ферми может вызвать легирование слоев ОГП ячеек тандема при инжекции в зону проводимости. В данной части квалификационной работы, мы демонстрируем, что легирование МСУНТ при высоких значениях $U_з$ может вызвать n-легирование акцепторной составляющей объемного гетероперехода (ОГ) PCBM в ОФУ и даже в донорном слое слоях, в то время как R_{sheet} снижается до требуемых низких значений.



(а) (б)

Рисунок 119 - (а) SEM-фотография многостенных углеродных нанотрубок, (б) SEM-фотография уплотненного МСУНТ слоя при большом увеличении, показывающая высокопористую сеть УНТ, для смачивания в ионной жидкости

Процесс изготовления тандемной структуры, используемый вместе с интегрированным горизонтальным ионным затвором, представлен на рисунке 120. Слой ионной жидкости на поверхности УНТ, образует ДЭС, который будет продолжать индуцироваться при увеличении напряжении на затворе $U_з$ с соответствующим направлением полярности.

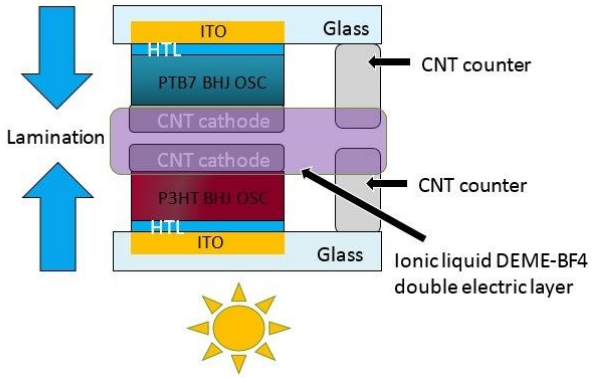


Рисунок 120 - (а) Схема поперечного сечения тандемного устройства с верхними P3HT и нижними ячейками PTB7 с многослойным МСУНТ с интегрированным горизонтальным ионным затвором

При повышении напряжение затвора ($U_з$), работа выхода общего электрода УНТ уменьшается (при повышении положения уровня Ферми), в результате чего, растет асимметрия работ электродов (катода и анода), что влечет за собой рост встроенную электрическое поле в ОФУ необходимого для сбора зарядов. Данный эффект позволяет снизить рекомбинациионные потери, возникающие при сбор дырок на УНТ электроде при контакте с донорного полимера ОГП в пользу сбора электронов от акцептора ОГП, и, таким образом, каждая отдельная подъячейка тандема может начать работать в фотовольтаическом режиме, переходя от неэффективного фоторезистора (который имеет два электрода с одинаково высокой работой выхода). Следует также отметить, что энергия, используемая для зарядки ДЭС на промежуточном слое УНТ нашего перестраиваемого тандемного устройства, и мощность, затрачиваемая на зарядку, а также на мощность, потерянную из-за токов утечки на затворе, является пренебрежимо малой величиной по сравнению с мощностью, генерируемой тандемным ОФУ, и находится в диапазоне микроватт (как видно характеристик зарядки ионного затвора, представленной на рисунке 121). Аккумуляция n-типа при включении ионного затвора в интегрированной структуре ОФУ оказывает большое влияние на работу выхода УНТ из-за низкой электронной плотности состояний в одномерных УНТ, а также и высокого отношения площади поверхности к объему материала.

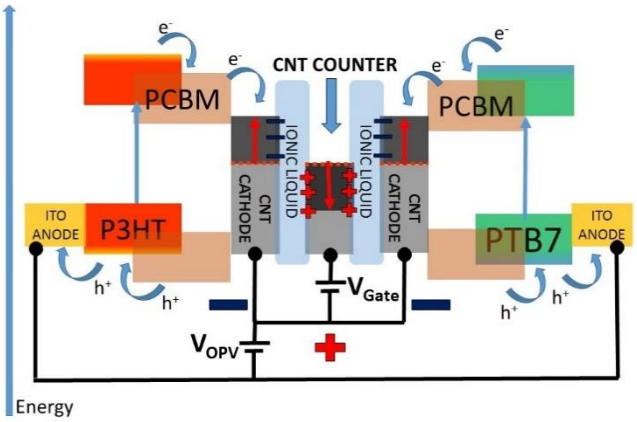


Рисунок 121 – Схематичное изображение тандемного ОФУ с интегрированным горизонтальным ионным затвором полосы тандемного устройства

Выше представленное тандемное устройство на основе различных донорных полимеров в ОГП с акцептором PCBM, имеет некоторое спектральное разделение между подъячейками (E_g P3HT приблизительно 2 эВ; и 1,7 эВ для подъячейки с донором PTB7), поэтому тандемное ОФУ может поглощать расширенный спектр солнечного света. В этой структуре устройства подъячейка PTB7 / PCBM выполняет роль фотоактивного слоя для поглощения более длинных волн света, а P3HT / PCBM является передней ячейкой для поглощения в голубой области. Далее при обсуждении полученных результатов ВАХ все выходные параметры, такие как UXX, JKЗ, FF и η (КПД) будут обозначены надстрочными буквами Tandem, Front и Back при рассмотрении тандема, передней или задней подъячейки соответственно. Смещение между противоэлектродом УНТ и катодами УНТ ячеек, обозначается как $U_з$, соответственно, и его значение варьировалось от 0 до 1,5 В, а затем до более 2,25 В с шагом 0,25 В.

ВАХ для каждого устройства представлены на рисунках 122-125, а рассчитанные параметры солнечного элемента в таблицах 1-3. Во время измерений выходных характеристик устройств при освещении спектром 1,5 AM G каждая подъячейка сначала измерялась отдельно, а уже потом в тандемной монолитной конфигурации. Наблюдалось, что подъячейка PTB7 / PCBM (задняя ячейка тандема) включалась на гораздо более низком смещении на затворе $U_з$, чем подъячейка P3HT / PCBM (передняя ячейка тандема). На рисунке 5 показано, что ячейка PTB7 начинает включаться при $U_з$ = 0,50 В и достигает пика около $U_з$ = 1,50–1,75 В. На передней подъячейке появляются признаки включения «ON» при более высоком потенциале смещения ионного затвора $U_з$ = 1,0. V, максимальные характеристики получены при смещении на затворе $U_з$ = 2,0 В. Полученные в результате тандемные UXX и FF следуют поведению верхней подъячейки тандемного ОФУ.

Результирующий ток тандемный ОФУ (который в идеальном случае должен быть суммой двух подъячеек), выше, чем у каждой из подъячеек, максимальное КПД превышает эффективность отдельных устройств входящих в тандем.

Относительно низкое приращение токов подъячеек к общему току тандема и повышение эффективности тандема при низких значениях Uз, по-видимому, связано с эффектом более позднего включения передней подъячейки P3HT/PCBM, выполняющего функцию шунта в его состоянии «ВЫКЛ», в то время как задняя ячейка уже находится на пике своих характеристик и перешла к работе от режима фоторезистора фотодиоду. Это видно из линейой характеристики передней ячейки и тандема при $U_з$ = 1,50 В на рисунках 87 и 88. И наоборот, после того, как задняя ячейка PTB7 / PCBM уже перестала генерировать максимальную мощность по сравнению с меньшими значениями напряжения на затворе (при Uз = 2,25 В), она все еще сохраняет характеристики диода, как показано кривой на рисунке 87 (б), и, следовательно, не действует как шунт. В результате растет значение $J_{кз}$ к общему току, но общее КПД, а также значения FF уменьшаются из-за низкого UXX задней ячейки. В то время как сам процесс ионной зарядки отличается воспроизводимостью благодаря своей простоте, также существуют различные технологические сложности связанные с операцией ручной ламинации слоев УНТ. Это может привести к сдвигу поочередного напряжения ± 0,25 В и максимальной эффективности на ± 0,5%.

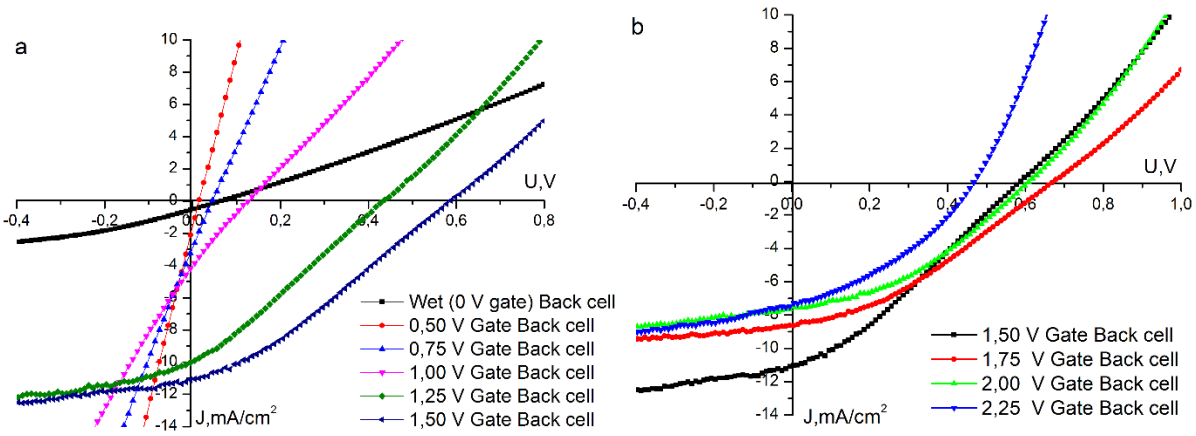


Рисунок 122 - (а) Кривые ВАХ для задней ячейки PTB7 до пиковых характеристик на затворе 1,5 В, (б) Кривые ВАХ для задней ячейки PTB7 после пиковых характеристик на затворе 1,5 В, в которых задняя (PTB7) ячейка показывает свои лучшие характеристики

Как было отмечено ранее, для передней ячейки P3HT/PCBM рост выходных характеристик начался только при высоком $U_З$ (2,00 В), в котором передняя ячейка (P3HT) показывает свои лучшие параметры производительности (таблица 15). Кроме того, режим работы передней ячейки показывает значимые параметры ВАХ (отличные от

фоторезистора) только после смещения 1,25 В на затворе, как это показано на рисунках 88 (а). В свою очередь, задняя ячейка PTB7 находится ближе к пиковой производительности при смещении около 1.5 В.

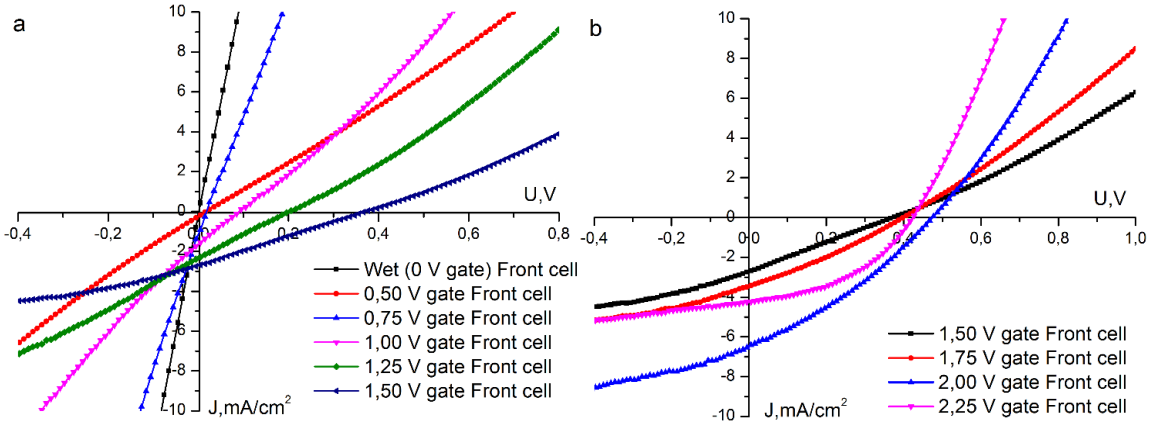


Рисунок 123 - (а) Кривые ВАХ передней ячейки P3HT до 1,5 В и (б) Кривые ВАХ передней ячейки P3HT до 2,25 В, в которых передняя (P3HT) ячейка показывает свои лучшие характеристики при 2,00 В

По результатам анализа расчета извлечения выходных характеристик передней и задней ячеек наблюдаются два режима работы тандема. Верхняя подъячейка «PTB7/PCBM», демонстрирует наилучшие характеристики при напряжении на затворе 1,50 В, при более низких напряжениях на затворе подъячейка стремительно свою мощность. Подъячейка P3HT/PCBM, набирает мощность при напряжениях на затворе > 1,5 В.. Таким образом, анализируя режим работы в тандеме, можно сделать вывод, что при Uз <1,5 В задняя ячейка начинает работать, а после 1,5 В P3HT увеличивает свой вклад (как показано на рисунках 124 (а) (б). и табл. 15).

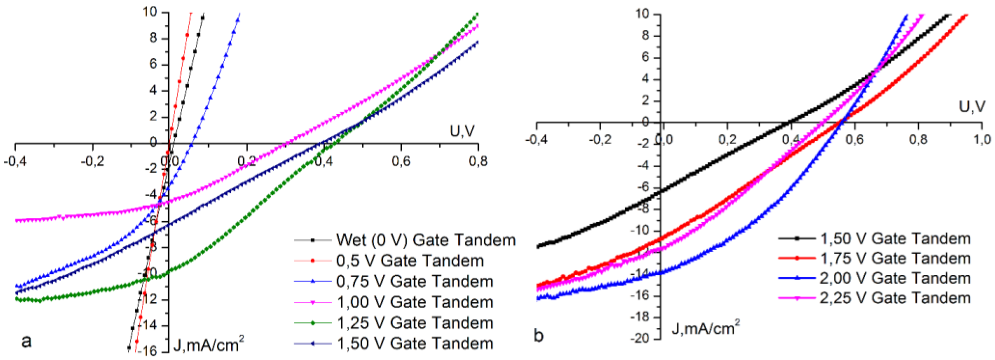


Рисунок 124 - (а) Кривые ВАХ тандемного ОФУ при напряжениях на затворе 1,5 В и (б) Кривые ВАХ тандемного ОФУ при U_3 до 2,25 В

Чтобы зафиксировать разницу в работе подъячеек, график наилучших кривых ВАХ представлен на рисунке 125, где для выбраны лучшие кривые для всех изучаемых конфигураций устройств.

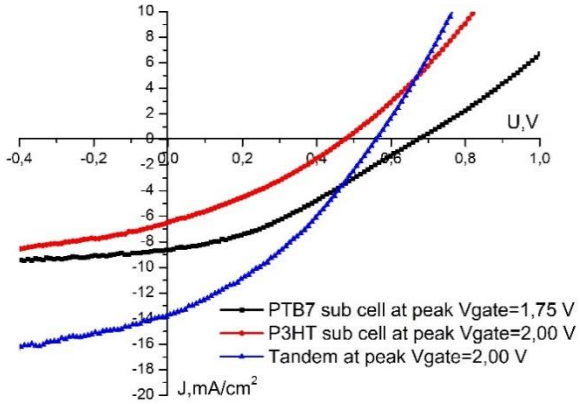
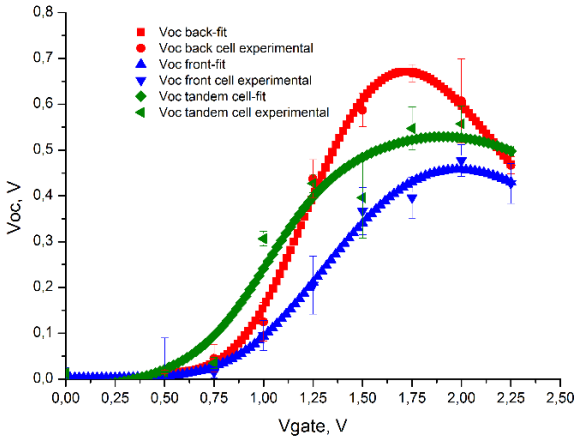


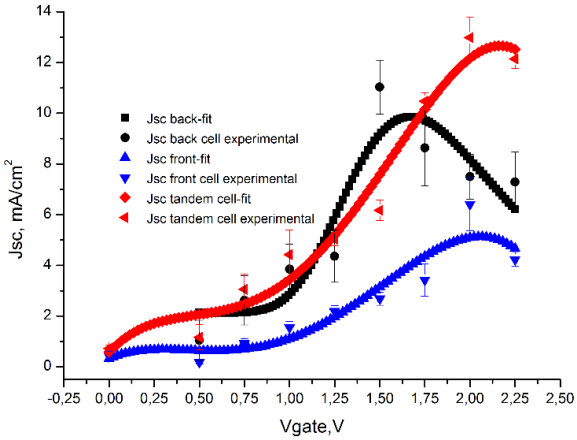
Рисунок 125 – Лучшие кривые ВАХ для подъячеек и тандемного ОФУ в режиме аккумуляции n- типа на ИЗ

Дальнейшее увеличение напряжения на затворе привело к довольно интересному поведению, которое будет проанализировано ниже. Действительно, когда $U_з$ превышало определенное пороговое значение V_{th}, улучшение производительности с точки зрения более высокого $J_{кз}$ и лучшего FF прекращалось и фактически полностью изменялось.

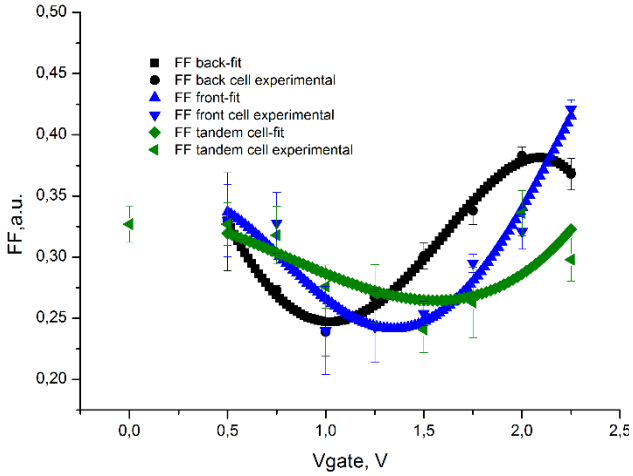
Как показано на рисунках 91-94 ниже, анализ выходных параметров ВАХ тандема PTB7-УНТ-P3HT снижаются после $U_З$, равного 2,00 В, в противоположность характеристикам отдельных подъячеек PTB7, для которых снижение выходных параметров ВАХ началось ранее. На рисунках 126,127 представлены зависимости выходных параметров от величины смещения на ионном затворе, которые были рассчитаны на основе трех серий тандемных устройств для сравнения с лучшим образцом, представленным ранее, с его выходными характеристиками.



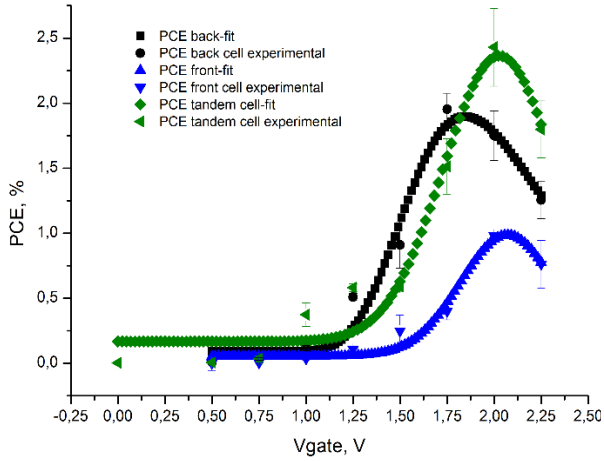
(а) Сравнение зависимостей значений напряжения холостого хода от смещения на затворе каждого представленного устройства с статистическим распределением



(б) Сравнение зависимостей значений плотности тока короткого замыкания от смещения на затворе каждого представленного устройства с статистическим распределением



(в) Сравнение зависимостей значений фактора заполнения ВАХ от смещения на затворе каждого представленного устройства с статистическим распределением



(г) Сравнение зависимостей КПД от смещения на затворе каждого представленного устройства с статистическим распределением

Рисунок 126 – Статистическое распределение параметров ВАХ тандемного ОФУ при увеличении напряжении на затворе

В ходе работы исследовались различные режимы ионной электростатической аккумуляции на электроде УНТ: при низком, среднем и высоком напряжениях затвора $U_З$. Измерения проводились в широком диапазоне $U_З$, однако, для анализа полученных данных стоит сосредоточиться только на двух важных моментах при изучении режимов аккумуляции. Стоит отметить точку, после которой подъячейки перешли из режимов работы фоторезисторов в фотодиоды (устройство «включается») и оптимальная точка, в которой подъячейки имеют наилучшую производительность. При больших значениях $U_З$ производительность PTB7 подъячейки ухудшается, и все выходные параметры

уменьшаются. Для ясности $J_{кз}$, U_{xx} и FF будут отмечены верхним индексом, определяющим верхнее, нижнее и общее значения.

А) При низком значении $U_з$ (<1 В), затвор индуцирует -легирование УНТ в ДЭС, повышая его уровень Ферми и увеличивая U_{xx} с ~ 0 В до ~ 0,3-0,4 В. Jкз увеличивается при уменьшении потенциального барьера для сбора зарядов на n-легированной УНТ (посредством ДЭС).

Б) При определенном значении Uз пористая сеть УНТ уже заполнена ионами, которые уравновешивают электронные заряды индуцированные в ДЭС в зоне проводимости УНТ. После этого ионы начинают проникать дальше в полимерную часть, то есть вглубь ОГП, вследствие чего и начинается процесс n-легирование акцепторов PCBM (путем инжекции заряда из УНТ n-типа). Это легирование распространяется на часть ЭТС в ОГП, когда E_f УНТ поднимается достаточно высоко (на Uз> 1 В) и достигает уровня LUMO PCBM, что делает энергетически выгодным для электронов быть инжектированными из УНТ в PCBM. Этот эффект электростатического n-легирование PCBM приводит к образованию низкоомного омического интерфейса между n-легированной УНТ и формированию n-легированного слоя PCBM на границе с УНТ. Кроме того, слой PCBM с n-легированной приповерхностной областью (показанный на глубине x с x <L) создает «n-i» переход для с нелегированной, внутренней i- областью PCBM в части Lx), и, таким образом, возникает благоприятное внутреннее электрическое поле для сбора электронов, еще больше улучшая производительность ОФУ в результате чего повышается фактор заполнения ВАХ и растет мощность. В этом режиме производительность всего тандема еще больше увеличивается благодаря частичному n-легированию акцептора.

В) Режим работы при высоких $U_з$: 1.00 В <U_3 <2,25 В. В данном режиме ДЭС воздействует на акцепторный слой PCBM и распространяется на всю ширину L в ОГП, и когда уровень Ферми УНТ поднимается выше LUMO PTB7, электроны могут быть инжектированы в цепи донорных полимеров, в результате чего, весь объём ОГП становится n-легированным , уменьшая поглощение света в легированных частях PTB7.

Теперь, когда этапы легирования ДЭС и изменения R_s и R_{sh} качественно изъяснены, стоит обратиться к динамике изменений кривых J-V с ростом $U_з$. Полученные результаты подтверждают несколько сообщений в литературе для параллельных тандемных солнечных элементов на основе ОФУ. Примечательно, что если одна из подъячеек работает плохо (из-за задержки переключения «ВКЛ» в свое диодное состояние относительно величины смещения на ионом затворе), то это влияет негативно и на общую производительность тандема. Результаты показывают, что основной вклад здесь вносят два основных эффекта. Если одна подъячейк закорочена (еще не преобразована зарядкой ДЭС в состояние

фотодиода), и например, показывает омическое поведение, FF тандема будет не выше, чем FF этой закороченной подъячейки, что влечёт за собой снижение КПД и напряжения холостого хода. Это относится к режиму работы при низких величинах U_3, при котором подъячейка P3HT / PCBM (нижняя) еще не включилась в «диодный» режим, в то время как верхняя подъячейка уже генерирует мощность.

И наоборот, если одна подъячейка имеет хорошие диодные свойства, но низкие значения U_{xx} или $J_{кз}$, то результирующие характеристики тандемного устройства является почти суммой значений Jкз верхней и нижней подъячеек. Однако, если существует большая разница между каждой U_{xx} под-ячейки, тогда значение напряжение холостого тандемного ОФУ почти эквивалентно меньшему U_{XX}. Эти закономерности демонстрируется, например, когда U_3 достаточно высоко и ячейка PTB7 / PCBM выключена.

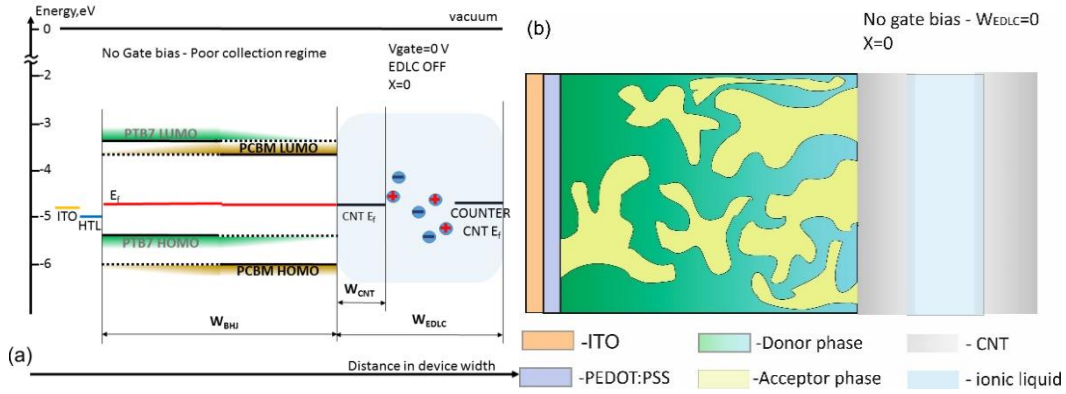


Рисунок 127- (а) Зонная диаграмма задней подъячейки при нулевом значении напряжении на завторе с схематической схемой ДЭС и проникновения ионов в ОГП. (б) Эскизные схемы модификации интерфейса задней ячейки ОГП и УНТ.

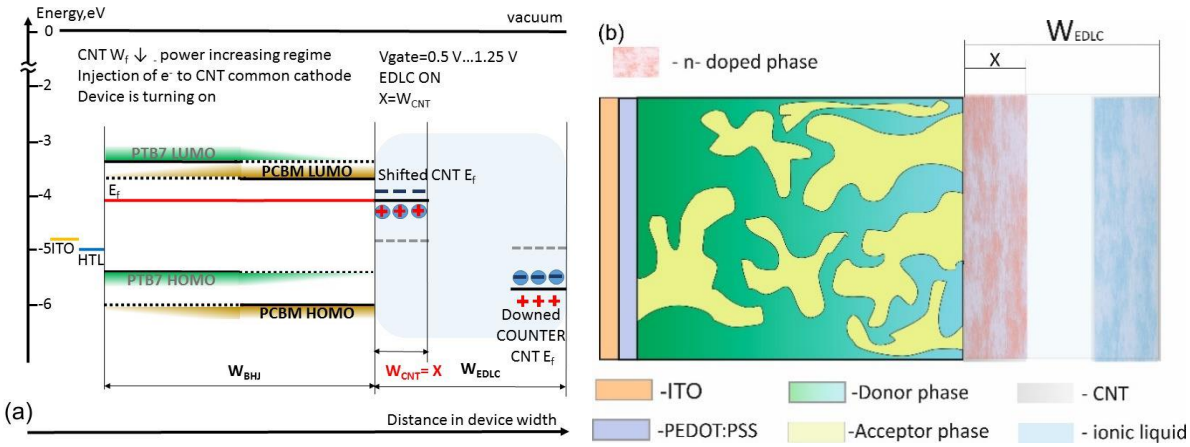


Рисунок 128 - (а) Зонная диаграмма задней подъячейки при значении напряжения на завторе-0.5…1.25 В со схемой ДЭС и проникновения ионов в ОГП. (б) Эскизные схемы модификации интерфейса задней ячейки ОГП и УНТ

Подводя итог, как показано на рисунках 127,128, процесс аккумуляции зарядов n-типа имеет разные режимы, зависящие от значения Uз для каждой подъячейки. На рисунках136-139 показаны процессы в подъячейке P3HT / PCBM, которые качественно аналогичны процессам на рисунках 92-96. Как правило, при низких значениях напряжениях на затворе идет режим «нулевого сбора носителей зарядов» без ДЭС (рис. 92). Затем наступает «режим увеличения мощности» (рис. 129), когда в сформированном ДЭС предусмотрено электронное легирование УНТ. После того, как устройство перешло в «режим увеличения мощности» начинает расти уровень ферми УНТ катода, E_f выравнивается с уровнем зоны проводимости PCBM. В этом случае отсутствует потенциальный барьер для переноса электронов в LUMO акцептора PCBM из зоны проводимости УНТ, и в результате чего, начинает процесс инжекционного легирование n-типом PCBM (рис. 130) с формированием локального i-n-перехода. Дальнейшее увеличение смещения на затворе сдвигает E_f УНТ дальше вверх, вплоть до LUMO донорного полимера (рис. 131), и этот процесс отрицательно влияет на качество объемных гетеропереходов из-за неправильного типа электронной инжекции в LUMO донора. В этом случае устройство теряет способность разделять заряды при фотогенерации экситонов в донорном полимере (из-за уменьшения межзонного поглощения за счет смещения к внутризонным полосам поляронов в цепях легированного донорного полимера), и выходная мощность начинает падать после пиковых значений Uз каждого подъячейки. Процесс представлен в виде эскизных диаграмм и схемы устройства со специальной маркировкой, такой как ширина слоя, легированного инжекцией X-n; WBHJ - ширина объемного гетероперехода ОФУ (например, 90 нм для подъячейки PTB7; W_{CNT} - ширина 1 слоя многослойного электрода УНТ; $W_{ДЭС}$ - ширина электрического двойного зарядного слоя ионной жидкости; полупрозрачная светло-серая область схематично представляет ионную жидкость между общими УНТ и контр- электродом.

Следует отметить, что описанные режимы для каждой субячейки измерялись последовательно, но не равны по значению при пиковых $U_з$. Работа выхода катода и, следовательно, степень асимметрии электрода между ITO анодом является главным фактором перехода режима работы тандемного устройств от фоторезистора к фотодиоду.

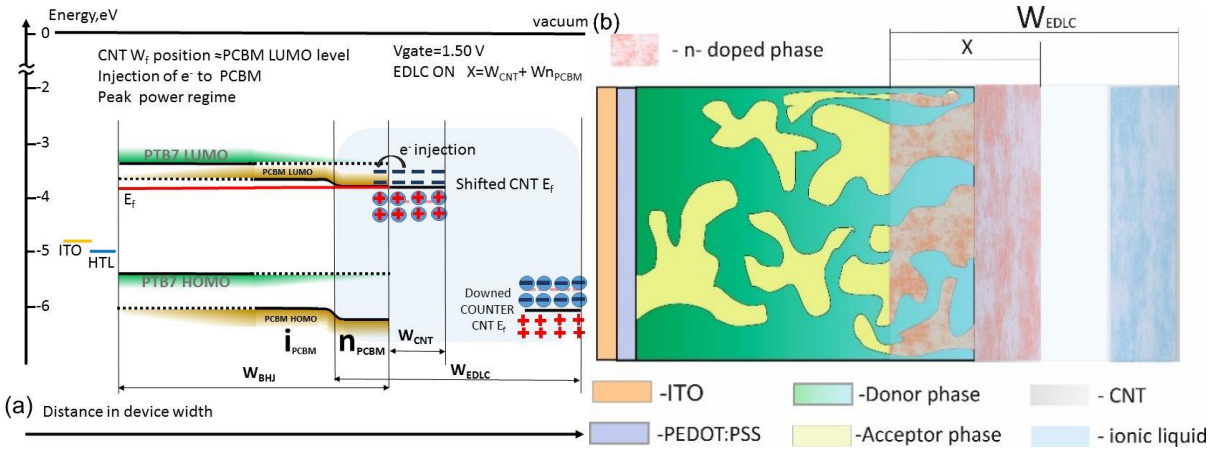


Рисунок 129 - (а) Зонная диаграмма задней подъячейки при значении напряжения на завторе более 1.50 В со схемой ДЭС и проникновения ионов в ОГП. (б) Эскизные схемы модификации интерфейса задней ячейки ОГП и УНТ

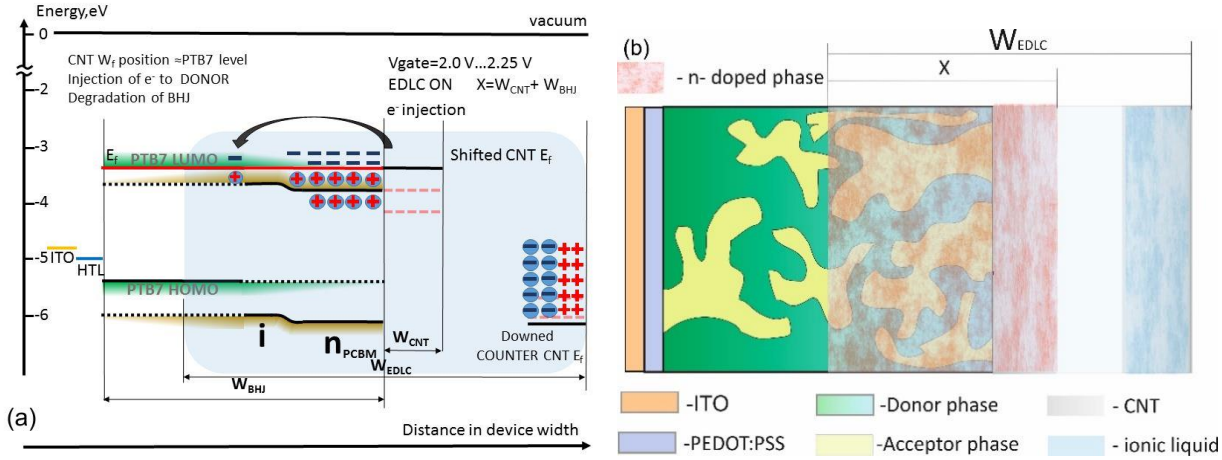


Рисунок 130 - (а) Зонная диаграмма задней подъячейки при значении напряжения на завторе более 2.00 В со схемой ДЭС и проникновения ионов в ОГП. (б) Эскизные схемы модификации интерфейса задней ячейки ОГП и УНТ

Учитывая более низкий уровень HOMO полимера PTB7, возможно, что подавление процессов инжекции и сбора дырок происходит более быстро в PTB7, и, таким образом, устройство включается при более низком значении U_3. Другими эффектами, которые следует учитывать, является тот факт, что PTB7 является сополимером, который представляет собой материал, состоящий из чередующихся донорных (D) и акцепторных (A) звеньев. Это может повлиять на диполи D-A на границе раздела, образующиеся между полимерной цепью и общим электродом УНТ. Кроме того, архитектура устройства имеет асимметрию ячеек из-за разной толщины пленки ОГП. Для задней ячейки PTB7 и передней ячейки P3HT толщины составляют соответственно 90 нм и 200 нм, это также может быть причиной задержки включения передней ячейки, вызванной необходимостью приложения

более высоких величин $U_З$ для оптимальной глубины легирования ОГП (помечено как «X») на рисунках 127-130.

Описанный выше эффект легирования и инжекция электронов из МСУНТ к PCBM и далее к полимерным цепям, наблюдается и в других процессах, индуцированных процессом аккумуляции, которые могут быть независимым подтверждением предполагаемой инжекции заряда в PCBM или полимер (P3HT и / или PTB7) при более высоком напряжении на затворе. Поэтому мы тщательно изучили временную динамику зарядных токов, происходящих в процессе зарядки, которые появляются в цепи ионного затвора, после приложения смещения.

Для независимого подтверждения предполагаемого процесса n-легирования самой PCBM (или полимерных цепей в ОПГ) при более высоких напряжениях затвора Uз> Uthr, действительно наблюдалось как качественное изменение зарядных токов I_{ch}. В этой части работ, мы наблюдали зависящий от времени процесс образования ДЭС (ДЭС) на поверхности МСУНТ и инжектированных носителей (сначала до МСУНТ, а затем до уровня LUMO PCBM). Зарядные токи в зависимости от времени были измерены для подъячеек P3HT и PTB7 отдельно. Временная зависимость характеристического зарядного тока между электродами МСУНТ представлена на рисунке 131 демонстрирующих два случая. На обоих рисунках кривые при малых значениях $U_з$ показывают формирование пика тока зарядки с последующим быстрым спадом тока (когда ионный затвор-конденсатор уже заряжен) до уровня насыщения (порядков нА/см^2). Кривая при больших значениях $U_з$ показывает качественно другое поведение: пик быстрой зарядки сопровождается более медленным затуханием, после чего отчетливо наблюдается второй медленный подъем тока. Эта вторая медленная зарядка соответствует инжекции электронов из УНТ в LUMO PCBM, что приводит к медленной зарядке второго конденсатора, образованного противоэлектродом УНТ и PCBM с n-легированной областью. Как видно на представленных графиках зарядки, повышения тока зарядки для P3HT / PCBM, происходит при более высоком значении $U_з$, чем для подъячейки PTB7 / PCBM. Кроме того, следует отметить, что описанный эффект настройки повышения производительности может повторяться при различных значениях Uз. Для этого шага необходимо разрядить электроды УНТ до начального уровня I_{ch} между ними, подав нулевое напряжение на затвор. После этого выходные характеристики на разных Uз могут быть воспроизведены (графики тока разряда представлены в дополнительном материале с графиками I_{ch} в полном диапазоне значений $U_з$).

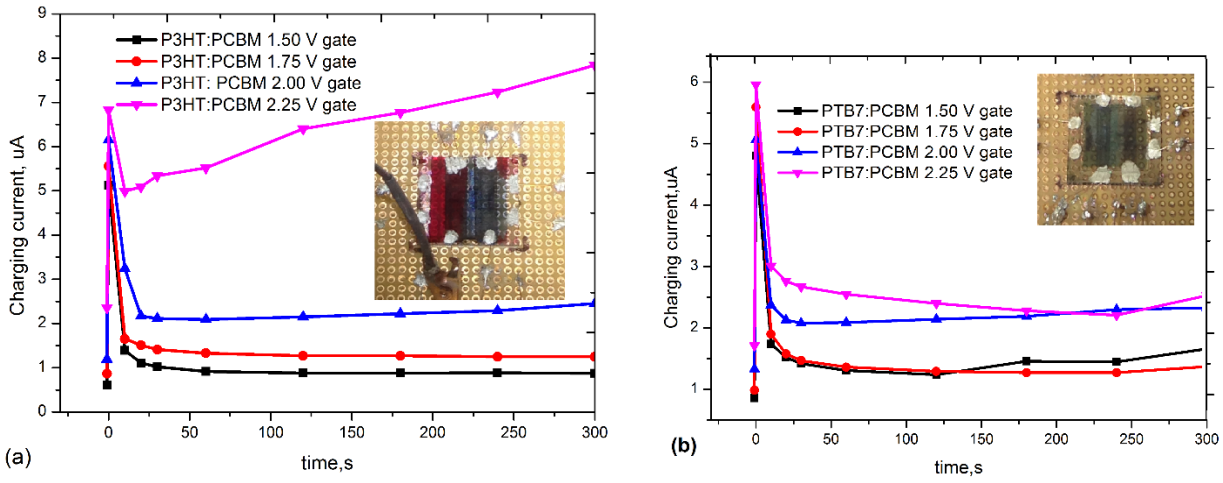


Рисунок 131 - Зависимость зарядного тока от времени между электродами МСУНТ в (а) в подъячейках P3HT и б) в подъячейке PTB7 и при U_3 <1,5 В (а) и U_3 = 1,5 В. Фотографии “inset” (а) и (б) показывают визуальные изменения цвета при больших потенциалах смещения, что соответствует прохождению электрохимического процесса окисления донорной фазы в ОПГ P3Ht и PTB7 слоев и уменьшении межзонного поглощения

Процесс аккумуляции n-типа в параллельных тандемах, описанный в данном разделе работы, применим не только к полимерным структурам ОФУ, но в принципе к любому виду фотопреобразователей (например, низкомолекулярному ОФУ или даже к разрабатываемым в настоящее время перовскитным солнечным элементам, если они придерживаются следующих ограничений. полупроводниковый фотоактивный материал не должен быть растворимым или подвергаться неблагоприятному воздействию ионных материалов (что, к сожалению, имеет место в перовскитах, из-за их ионного характера и, следовательно, растворения обычными ионными жидкостями). В случае светоизлучающих или фотоэлектрических устройств анод и полупроводниковые слои не должны быть непрозрачными в одних и тех же спектральных областях. Учитывая эти ограничения, можно применять эти методы к органическим светоизлучающим диодам, транзисторам с органическим полевым эффектом и аналогичным неорганическим устройствам.

Таблица 14 - Выходные характеристики солнечного элемета- подъячейки тандема на основе донора PTB7

U_3, V	Uxx (В)	Jкз (мА/см^2)	FF	КПД (%)	Rs, Ом*см^2	Rsh, Ом*см^2
0	0,065	0,489	0,275	8,82E-03		
0,5	0.015	1.047	0.329	0.0051	-	-
0.75	0.045	2.618	0.273	0.032	8.15	1653.00

1.0	0.125	3.85	0.239	0.115	22.32	2900.58
1.25	0.437	4.36	0.267	0.510	26.87	3642.78
1.5	0.587	11.03	0.301	0.909	33.35	5241.02
1.75	0.668	8.63	0.338	1.954	29.11	9483.39
2.0	0.607	7.50	0.383	1.751	28.87	1665.03
2.25	0.467	7.29	0.368	1.255	8.02	1715.13

Таблица 15 - Выходные характеристики солнечного элемента- тандема с интегрированным ионным затвором

$U_з$, V	Uxx (В)	Jкз ($мА/см^2$)	FF	КПД (%)	Rs, $Ом*см^2$	Rsh, $Ом*см^2$
0	0.01304	0.72238	0.327	0.00356	-	-
0,5	0.0151	1.1605	0.327	0.0057	-	-
0.75	0.035	3.055	0.318	0.0341	-	-
1.0	0.3065	4,42	0.276	0.374	20.13	2130.76
1.25	0.427	5.034	0.270	0.582	27.68	2267.33
1.5	0.396	6.17	0.241	0.591	29.89	4835.96
1.75	0.547	10.47	0.263	1.514	24.60	12197.85
2.0	0.557	12.98	0.336	2.430	19.65	17974.23
2.25	0.497	12.14	0.298	1.798	14.14	14704.40

Для независимого подтверждения предлагаемого процесса n-легирования самого полимера при высоких напряжениях затвора $U_з > U_{threshold,}$ т.е. для доказательства инжекции заряда до уровня LUMO PCBM (и / или до уровня HOMO донорного полимера), токи зарядки I_{ch} протекающие между электродом заттора на основе МСУНТ (поверх слоя PCBM) и противоэлектрода МСУНТ были измерены на разных $U_з$. В этом методе мы наблюдали зависящий от времени процесс образования заряда в двухслойном слое на МСУНТ и динамику процессов инжекции (сначала до уровня Ферми МСУНТ, а затем до уровня PCBM LUMO). Этот тип характеризации был выполнен путем измерения временной зависимости зарядного тока между электродами ИЗ в режиме статического приложения потенциала при различных в диапазоне от 0.00 до 2,25 В с шагом 0,25 В.

Зарядные токи для подъячеек P3HT и PTB7 измерялись отдельно. Временная зависимость тока между электродами ИЗ представлена на рисунках 132,133 что соответствует пороговому значению $U_з$ меньше 1,5 В.

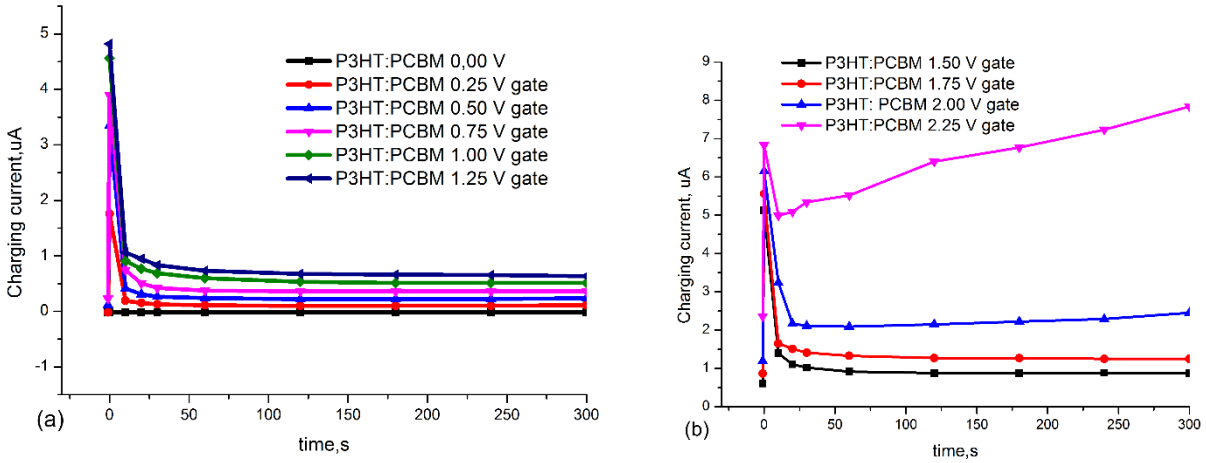


Рисунок 132 - Зависимость зарядного тока от времени между электродами МСУНТ в субэлементе P3HT при $U_З$ <1,5 В (а) и $U_З$> 1,5 В

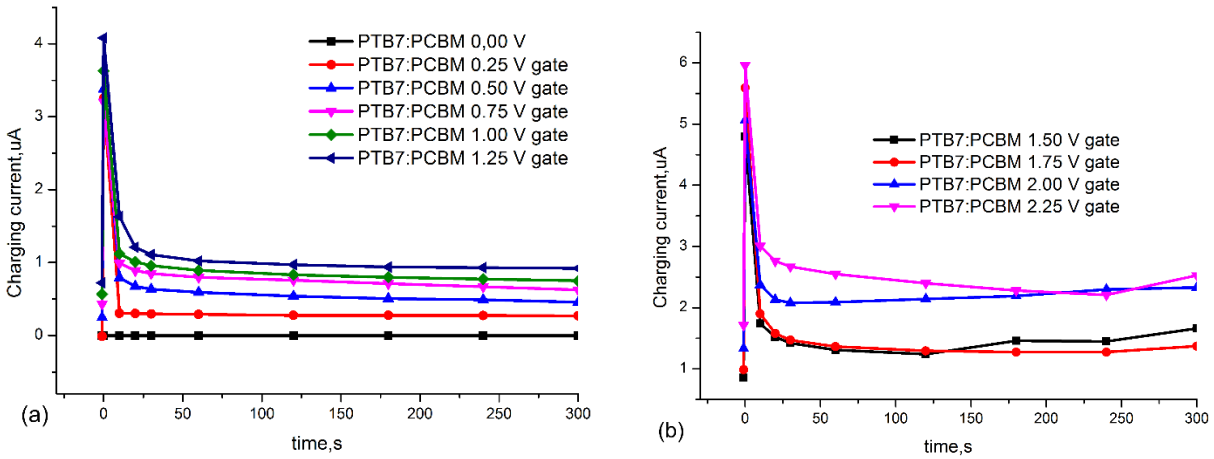


Рисунок 133 - Зависимость зарядного тока от времени между электродами МСУНТ в подъячейке PTB7 при $U_З$ <1,5 В (а) и $U_З$> 1,5 В

Другой эффект легирования в подъячейках наблюдался визуально. При высоких напряжениях $U_З$ >1,75 В для подъячейки PTB7 и более 2,25 В для подъячейки P3HT, мы обнаружили, что цвет объемных гетеропереходов подъячеек изменился в процессе аккумуляции n- типом. Реальные фотографии отдельно изготовленных подъячеек представлены на рисунке 134 (а) (б).



(а) (б)

Рисунок 134 - Реальные фотографии отдельно изготовленных подъячеек при ионном индицировании зарядов n-типа для подъячеек с P3HT (а) и PTB7 (б)

Результаты измерений токов зарядки от времени и качественные изменения процессов зарядки с увеличением Uз показывают четкую динамику появления инжекции электронов, что можно интерпретировать, как независимое подтверждения того, что процесс n-легирования был осуществлен , как для МСУНТ так и для акцептора PCBM. Стоит отметить, что при Uз ниже 1,5 В (графики 135 для каждой подъячейки) зарядный ток имеет обычный резкий пик, за которым следует быстрое затухание и насыщение, что соответствует режиму аккумуляции на МСУНТ. Постепенно увеличение зарядовых токов и расширения области затухания пика до уровня насыщения показывают динамику образования ДЭС на границах МСУНТ и электронную инжекцию. Здесь мы наблюдаем новое поведение при устройства при Uз > Vthr, а именно вторичный медленный рост зарядного тока после начального быстрого падения I_{ch}, что можно интерпретировать как сложную динамику зарядки двух конденсаторов, соединенных параллельно. Первый конденсатор между двумя электродами МСУНТ, второй конденсатор расположен между слоем PCBM и противоэлектродом. Первый конденсатор на самом деле представляет собой электроды МСУНТ с огромной емкостью из-за развитой поверхности, и он заряжается очень быстро благодаря быстрой инжекции электронов в УНТ и быстрому мигрированию ионов между трубками с образованием ДЭС.

При Uз V 1,5 В мы наблюдали аналогичное начальное поведение зарядного тока: быстрый пик с последующим быстрым затуханием, но после затухания кривая I_{ch} зарядки меняет свое поведение с хвоста насыщения на медленный рост при Uз выше 1,5-1,75 V и далее к значительному росту тока I_{ch} со временем возрастания при Uз выше 2,0-2,25 В. Через 300 секунд процесса ионной зарядки подъяейка P3HT показывает рост своего зарядного тока при более высоком Uз (2,0 В) по сравнению с элементом PTB7 (1,75 В) из-за более

высоких уровней HOMO / LUMO. Таким образом, этот эффект усиления зарядного тока во время аккумуляции при высоких значениях Uз может указать на электронную инжекцию донору LUMO.

Процесс изготовления тандемного ОФУ был воспроизведен три раза на отдельно изготовленных подъячейках.

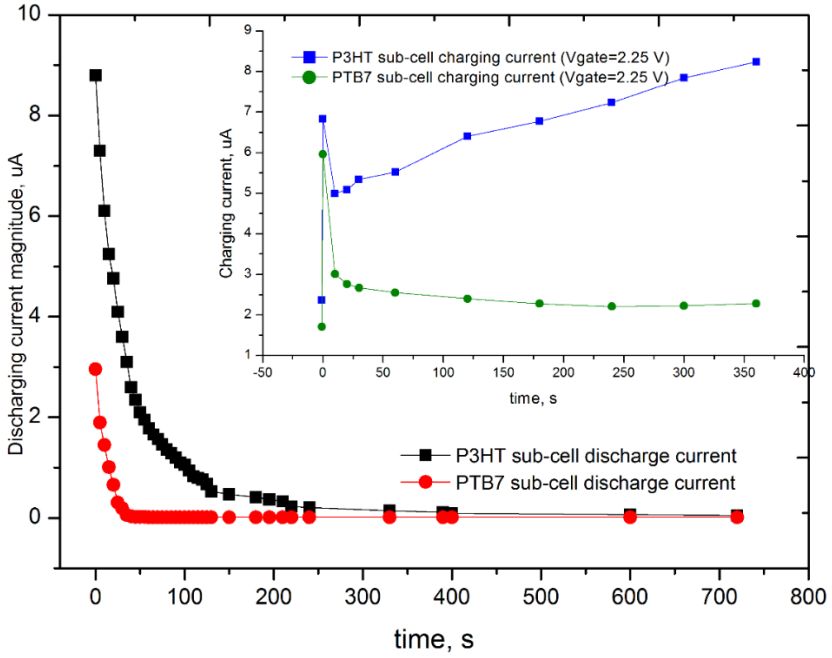


Рисунок 135 - Графики зарядки ионного затвора для подъячеек P3HT и PTB7

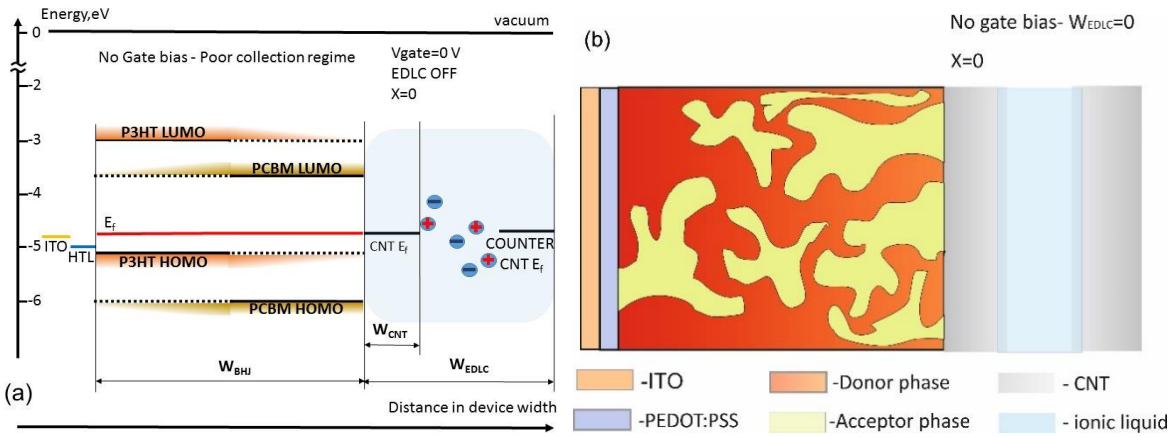


Рисунок 136 - (а) Зонная диаграмма задней подъячейки при значении напряжения на завторе 0.00 В со схемой ДЭС и проникновения ионов в ОГП. (б) Эскизные схемы модификации интерфейса задней ячейки ОГП и УНТ

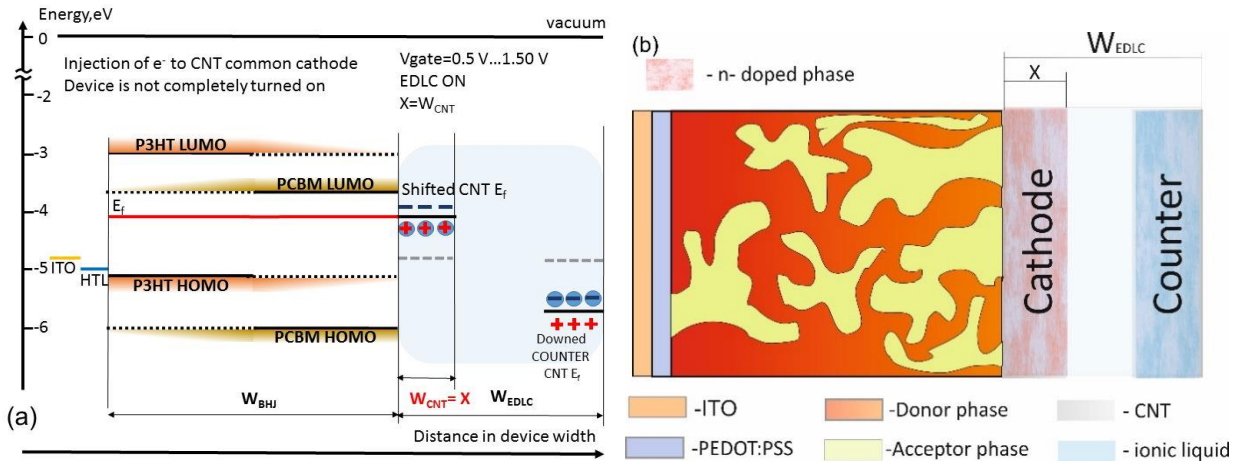


Рисунок 137 - (а) Зонная диаграмма задней подъячейки при значении напряжения на завторе 0.50 – 1.50 В со схемой ДЭС и проникновения ионов в ОГП. (б) Эскизные схемы модификации интерфейса задней ячейки ОГП и УНТ

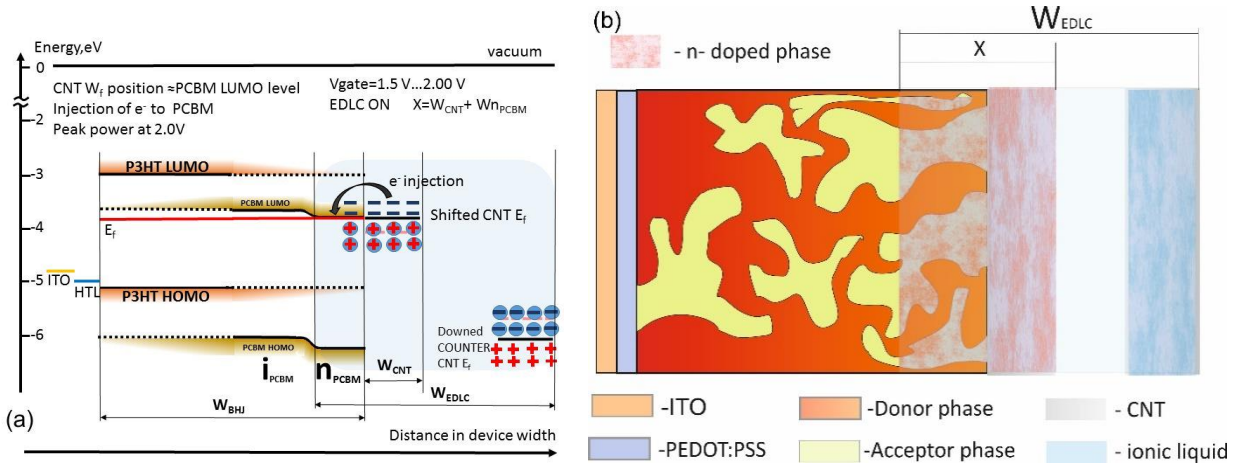


Рисунок 138 - (а) Зонная диаграмма задней подъячейки при значении напряжения на завторе 1.50 – 2.00 В со схемой ДЭС и проникновения ионов в ОГП. (б) Эскизные схемы модификации интерфейса задней ячейки ОГП и УНТ

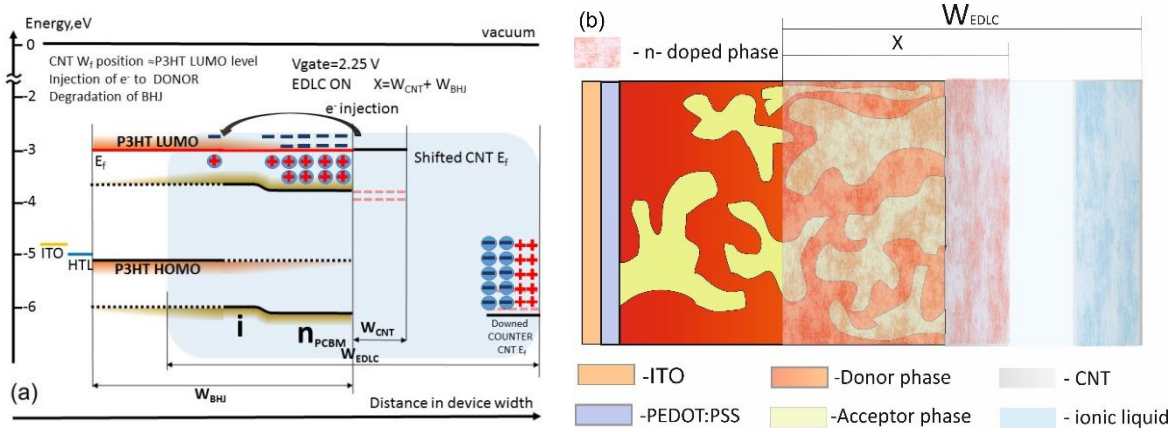


Рисунок 139 - (а) Зонная диаграмма задней подъячейки при значении напряжения на завторе более – 2.50 В со схемой ДЭС и проникновения ионов в ОГП. (б) Эскизные схемы модификации интерфейса задней ячейки ОГП и УНТ

Выводы к разделу

Разработано параллельное тандемное устройство, имеющие перестраиваемые режимы работы с помощью ионного затвора, представлен способ его изготовления, который обладает преимуществами по сравнению с традиционными методиками изготовления ОФУ. Исследовались режимы низкого, среднего и высокого напряжения на затворе. При низких значениях Uз (Vз <1,5 В), ионный затвор индуцирует легирование ДЭС только для электродного слоя МСУНТ, повышая его уровень Ферми, превращая УНТ в катод, собирающий электроны, и, таким образом, переключая работы устройства из фоторезистора в режим фотодиода, что приводит к увеличению Uxx. Iкз разработанных ОФУ увеличивается из-за лучшего сбора заряда от обеих подъячеек при n-легировании УНТ и малых Uз, так как повышается асимметрия работ выхода электродов и растет электрическое поле. При режимах работы на средних U, 1,5 V <Uз <2 V, тандемное устройство показывает максимальные выходные характеристики. В этом режиме производительность всего тандема увеличивается из-за возникновения канала n-легирования полимерных акцепторов PCBM путем инжекции зарядов из МСУНТ (когда E_f УНТ достиг уровня НСМО (PCBM), что приводит к формированию омического интерфейса между n-УНТ и n-PCBM. Кроме того, частичное n-легирование PCBM в межфазном слое, близком к МСУНТ, создает внутреннее тянущее электрическое поле (в соединении с внутренние слои PCBM), тем самым улучшая FF, что приводит к достижению пиковой выходной мощности в данном диапазоне приложенных смещений на затвор. Гипотеза n-легирования PCBM при высоких Uз> 1,5 В подтверждается наблюдением качественного

изменения динамики зарядного тока. Наконец, при более высоком Uз, выше порогового значения, приблизительно при 1,75 В <$U_З$ <2,25 В (для подъячеек PTB7 / PCBM и МСУНТ) донорный полимер (PTB7 или PHT), скорее всего, также становится n-легированным, и оптическое межзонное экситонное поглощение уменьшается из-за появления новых внутризонныр полосы поглощения (и изменение цвета PTB7) вследствие образования поляронов и биполяронов в PTB7 при его легировании.

Мы продемонстрировали, что нижняя подъячейка включается в режим фотодиода раньше, чем верхняя подъячейка, поэтому последний действует как шунт, поскольку она все еще находится в состоянии «ВЫКЛ» и не генерирует достаточное количество мощности. Этот эффект был неожиданным, так как обе подъячейка имеют общий затвор и общие электроды. Мы можем сделать вывод, что для параллельных тандемов, чтобы приблизиться к идеальной производительности, обе подъячейкы должны быть в состоянии ON, а FF каждой подъячейка должна быть выше, чем 0,5.

Сухое ламинирование слоев МСУНТ и их легирование в слое ДЭС горизонтального ионного затвора происходит без использования вакуумных процессов обработки, операция масштабируема, и может выполняться в условиях воздушной атмосферы. Хотя общая эффективность представленного тандемного ОФУ довольно низкая, дальнейшие улучшения могут быть сделаны путем оптимизации фотоактивных слоев и прозрачности электродов УНТ. Кроме того, если подъячейки будут иметь одинаковый режим включения при одном и то же значении Uз, то это позволить достигнуть более высоких значений КПД.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе данной работы удалось достичь поставленной цели исследования - разработки новой архитектуры p-i-n солнечных элементов с горизонтальным ионным затвором для повышения КПД устройств с катодом из углеродных нанотрубок без использование вакуумных процессов нанесения электродов. Определение оптимальных режимов аккумуляции зарядов n – типа для легирования собственных электронно транспортный слоёв, снижение контактного сопротивления и работы выхода катода в двойном электрическом слое ионной жидкости интегрированного затвора в структуре солнечных элементов. Последовательно были изучены процессы электростатического легирования углеродных нанотрубок и электронно-транспортных материалов в двойном электрическом слое ионной жидкости DEME- BF_4. Определены режимы возникновения динамических и фиксированных переходах на контактах металл (УНТ) и полупроводника (органические полупроводники n-типа). Получены высокоэффективные устройства на основе галогенидных полупроводников $MAPbI_3$ с КПД более 12 %, а также ОФУ с объемным гетеропереходом PTB7/PCBM с КПД более 4.5 %, что является лучшим текущим результатом по сравнению с данными актуальной литературы, достигнутым для p-i-n тонкопленочных солнечных элементов изготовленных с УНТ катодом без использования вакуумных процессов. Впервые показана работоспособность толстых слоев фуллереновых ЭТС с толщинами 200-300 нм без использования химических методов легирования. Подтверждена работоспособность планарного ионного затвора в сложной архитектуре параллельного тандемного устройства на основе двух органических подъячеек на основе гетеропереходов PTB7/PCBM и P3HT/PCBM. Определены пороговые напряжения перехода от электростатического режима легирования в электрохимический. Уникальных подход, продемонстрированный в данной работе позволил создать научно экспериментальный задел для будущих разработок высокоэффективных полупрозрачных тонкопленочных солнечных элементов без использования вакуумных процессов нанесения электродов, а также без ограничения к возможному масштабированию изготовления солнечных элементов до модулей в формате рулонной или панельной печати.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

Разработана архитектура горизонтального ионного затвора для электростатического легирования в двойном электрическом слое ионной жидкости DEME-BF_4.

Определены режимы легирования слоев углеродных нанотрубок со снижением поверхностного сопротивления в двойном электрическом слое.

Выявлены особенности электростатического индуцирования заряда и изменения оптоэлектронных характеристик в органических полимерных полупроводниках p- и n- типа на структурах диодов Шоттки с использованием горизонтального ионного затвора - слоя ионной жидкости DEME-BF_4.

Исследована работа различных полимерных и твердотельных фотопреобразователей с перестраиваемой работой выхода катода в режимах аккумуляции/обеднения.

Изучены режимы работы перестраиваемого перехода n транспортный слой - катод для органического тандемного солнечного элемента с общим ионным затвором.

По результатам работы опубликован цикл статей и проведен ряд устных выступлений на международных конференциях. Все поставленные в данной выпускной квалификационной работе задачи и цели решены и достигнуты.

Последующие развитие данной области гибридных фотопреобразователей возможно в направлении усовершенствования архитектур устройств для снижения поверхностной рекомбинации на интерфейсах устройств для достижения КПД наилучших прототипов, а также замене фронтальных прозрачных электродов на основе проводящих оксидов.

Список литературных источников

[1] T. M. Schmidt, T. T. Larsen-Olsen, J. E. Carlé, D. Angmo, and F. C. Krebs, “Upscaling of Perovskite Solar Cells: Fully Ambient Roll Processing of Flexible Perovskite Solar Cells with Printed Back Electrodes,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 15, 2015.

[2] “efficiency-chart-20180716.jpg (1200×665),” 2018. [Online]. Available: https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart-20180716.jpg. [Accessed: 07-Aug-2018].

[3] S. D. Stranks *et al.*, “Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber,” *Science (80-.).*, vol. 342, no. 6156, pp. 341–344, 2013.

[4] N. Marinova *et al.*, “Light Harvesting and Charge Recombination in CH3NH3PbI3 Perovskite Solar Cells Studied by Hole-transport-layer Thickness Variation,” *ACS Nano*, no. Xx, p. 150313232238003, 2015.

[5] L. M. Herz, “Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites: Fundamental Mechanisms and Limits,” 2017.

[6] A. Amat *et al.*, “Cation-induced band-gap tuning in organohalide perovskites: Interplay of spin-orbit coupling and octahedra tilting,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 6, pp. 3608–3616, 2014.

[7] K. Domanski *et al.*, “Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 6, pp. 6306–6314, Jun. 2016.

[8] P. Philipp, K. Q. Ngo, J. Kieffer, and T. Wirtz, “Silver Diffusion in Organic Optoelectronic Devices: Deposition-Related Processes versus Secondary Ion Mass Spectrometry Analysis Artifacts,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 41, pp. 23334–23341, Oct. 2015.

[9] M. Wang *et al.*, “Degradation mechanism of organic solar cells with aluminum cathode,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 12, pp. 3303–3310, Dec. 2011.

[10] K. Aitola *et al.*, “Carbon nanotube-based hybrid hole-transporting material and selective contact for high efficiency perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 2, pp. 461–466, 2016.

[11] D. Li *et al.*, “Recent progress on stability issues of organic–inorganic hybrid lead perovskite-based solar cells,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 92, pp. 89356–89366, 2016.

[12] A. Pinkert, K. L. Ang, K. N. Marsh, and S. Pang, “Density, viscosity and electrical conductivity of protic alkanolammonium ionic liquids,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011.

[13] Q. S. Liu, P. P. Li, U. Welz-Biermann, J. Chen, and X. X. Liu, “Density, dynamic viscosity, and electrical conductivity of pyridinium-based hydrophobic ionic liquids,” *J. Chem. Thermodyn.*, 2013.

[14] G. hua Sun, K. xi Li, and C. gong Sun, “Application of 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate to the electrolyte of electrochemical double layer capacitors,” *J. Power Sources*, vol. 162, no. 2 SPEC. ISS., pp. 1444–1450, Nov. 2006.

[15] P. Walden, “Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden,” *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 29, no. 1, pp. 133–138, Jan. 1896.

[16] N. V. Plechkova and K. R. Seddon, “Applications of ionic liquids in the chemical industry,” *Chemical Society Reviews*. 2008.

[17] "US2524034A - Three-electrode circuit element utilizing semiconductor materials - Google Patents." [Online]. Available: https://patents.google.com/patent/US2524034A/en. [Accessed: 25-Feb-2020].

[18] P. Bergveld, "Short Communications: Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements," *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, 1970.

[19] A. Tardella and J. N. Chazalviel, "Highly accumulated electron layer at a semiconductor/electrolyte interface," *Phys. Rev. B*, vol. 32, no. 4, pp. 2439–2448, Aug. 1985.

[20] C. S. Santos, S. Rivera-Rubero, S. Dibrov, and S. Baldelli, "Ions at the surface of a room-temperature ionic liquid," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 21, pp. 7682–7691, May 2007.

[21] S. Baldelli, "Probing electric fields at the ionic liquid-electrode interface using sum frequency generation spectroscopy and electrochemistry," *J. Phys. Chem. B*, 2005.

[22] M. S. Kang, J. Lee, D. J. Norris, and C. Daniel Frisbie, "High carrier densities achieved at low voltages in ambipolar PbSe nanocrystal thin-film transistors," *Nano Lett.*, 2009.

[23] T. Fujimoto *et al.*, "Electric-double-layer field-effect transistors with ionic liquids," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 23, p. 8983, May 2013.

[24] T. Fujimoto, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa, and K. Awaga, "Electrochemical and electrochromic properties of octathio[8]circulene thin films in ionic liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 47, pp. 15790–15791, Nov. 2008.

[25] M. Hayyan, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. AlNashef, and T. X. Mei, "Investigating the electrochemical windows of ionic liquids," *J. Ind. Eng. Chem.*, 2013.

[26] J. Yoo, "Ionic Liquid for High Voltage Supercapacitor," in *Supercapacitors - Theoretical and Practical Solutions*, InTech, 2018.

[27] H. T. Yuan *et al.*, "Liquid-gated electric-double-layer transistor on layered metal dichalcogenide, SnS2," *Appl. Phys. Lett.*, 2011.

[28] Y. Onose *et al.*, "Pulsed laser deposition and ionic liquid gate control of epitaxial Bi 2Se3 thin films," *Appl. Phys. Express*, 2011.

[29] Q. Chen, J. Lu, L. Liang, O. Zheliuk, A. Ali El Yumin, and J. Ye, "Continuous Low-Bias Switching of Superconductivity in a MoS2 Transistor," *Adv. Mater.*, 2018.

[30] K. Eguchi, M. M. Matsushita, and K. Awaga, "Ionic liquid thin layer-induced memory effects in organic field-effect transistors," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 35, pp. 18823–18829, Sep. 2019.

[31] M. J. Panzer and C. D. Frisbie, "Exploiting ionic coupling in electronic devices: Electrolyte-gated organic field-effect transistors," *Adv. Mater.*, 2008.

[32] S. Holliday *et al.*, "High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor," *Nat. Commun.*, vol. 7, 2016.

[33] E. H. Jung *et al.*, "Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene)," *Nature*. 2019.

[34] A. Marrocchi, D. Lanari, A. Facchetti, and L. Vaccaro, "Poly(3-hexylthiophene): Synthetic methodologies and properties in bulk heterojunction solar cells," *Energy and Environmental Science*, vol. 5, no. 9. The Royal Society of Chemistry, pp. 8457–8474, 15-Sep-2012.

[35] T. Lan, F. Soavi, M. Marcaccio, P. L. Brunner, J. Sayago, and C. Santato, “Electrolyte-gated transistors based on phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) films: Bridging redox properties, charge carrier transport and device performance,” *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 43, pp. 5490–5493, May 2018.

[36] P. R. Pudasaini *et al.*, “ Ionic Liquid versus SiO 2 Gated a-IGZO Thin Film Transistors: A Direct Comparison ,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2015.

[37] H. H. Byeon, K. Kim, W. Kim, and H. Yi, “Ultralow voltage operation of biologically assembled all carbon nanotube nanomesh transistors with ion-gel gate dielectrics,” *Sci. Rep.*, 2017.

[38] T. Kanbara *et al.*, “N-channel field effect transistors with fullerene thin films and their application to a logic gate circuit,” *Chem. Phys. Lett.*, 2003.

[39] Y. H. Lee, M. Jang, M. Y. Lee, O. Y. Kweon, and J. H. Oh, “Flexible Field-Effect Transistor-Type Sensors Based on Conjugated Molecules,” *Chem*. 2017.

[40] I. Gualandi, M. Marzocchi, E. Scavetta, M. Calienni, A. Bonfiglio, and B. Fraboni, “A simple all-PEDOT:PSS electrochemical transistor for ascorbic acid sensing,” *J. Mater. Chem. B*, 2015.

[41] A. Saheb, M. Josowicz, and J. Janata, “Field-effect transistors with mixed ionic-electronic gate,” *Electroanalysis*, 2009.

[42] J. Lee, L. G. Kaake, H. J. Cho, X. Y. Zhu, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, “Ion gel-gated polymer thin-film transistors: Operating mechanism and characterization of gate dielectric capacitance, switching speed, and stability,” *J. Phys. Chem. C*, 2009.

[43] H. Kalhori *et al.*, “Oxygen Vacancy in WO3 Film-based FET with Ionic Liquid Gating,” *Sci. Rep.*, 2017.

[44] S. Bubel, M. S. Menyo, T. E. Mates, J. H. Waite, and M. L. Chabinyc, “Schmitt trigger using a self-healing ionic liquid gated transistor,” *Adv. Mater.*, 2015.

[45] D. N. Ortiz, I. Ramos, N. J. Pinto, M. Q. Zhao, V. Kumar, and A. T. C. Johnson, “Ambipolar transport in CVD grown MoSe2 monolayer using an ionic liquid gel gate dielectric,” *AIP Adv.*, 2018.

[46] S. T. Le *et al.*, “Quantum capacitance-limited MoS2 biosensors enable remote label-free enzyme measurements,” *Nanoscale*, 2019.

[47] F. Chen, Q. Qing, J. Xia, J. Li, and N. Tao, “Electrochemical gate-controlled charge transport in graphene in ionic liquid and aqueous solution,” *J. Am. Chem. Soc.*, 2009.

[48] H. C. Moon, C. H. Kim, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, “Multicolored, Low-Power, Flexible Electrochromic Devices Based on Ion Gels,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016.

[49] M. Philippi, I. Gutiérrez-Lezama, N. Ubrig, and A. F. Morpurgo, “Lithium-ion conducting glass ceramics for electrostatic gating,” *Appl. Phys. Lett.*, 2018.

[50] J. T. Friedlein, R. R. McLeod, and J. Rivnay, “Device physics of organic electrochemical transistors,” *Organic Electronics*. 2018.

[51] A. Inaba, G. Yoo, Y. Takei, K. Matsumoto, and I. Shimoyama, “A graphene FET gas sensor gated by ionic liquid,” in *Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 2013.

[52] Y. Nonoguchi, K. Kojiyama, and T. Kawai, “Electrochemical n-type doping of carbon

nanotube films by using supramolecular electrolytes," *J. Mater. Chem. A*, 2018.

[53] Y. Iihara, T. Kawai, and Y. Nonoguchi, "Ionic Dopant-Encapsulating Single-Walled Carbon Nanotube Films with Metal-Like Electrical Conductivity," *Chem. – An Asian J.*, p. asia.201901750, Feb. 2020.

[54] S. Gudjonsdottir, W. Van Der Stam, C. Koopman, B. Kwakkenbos, W. H. Evers, and A. J. Houtepen, "On the Stability of Permanent Electrochemical Doping of Quantum Dot, Fullerene, and Conductive Polymer Films in Frozen Electrolytes for Use in Semiconductor Devices," *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019.

[55] H. J. Snaith, "Present status and future prospects of perovskite photovoltaics," *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 372–376, May 2018.

[56] J. Huang, Y. Yuan, Y. Shao, and Y. Yan, "Understanding the physical properties of hybrid perovskites for photovoltaic applications," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 2, no. 7, p. 17042, Jul. 2017.

[57] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, May 2009.

[58] National Renewable Energy Laboratory, "Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL." .

[59] M. A. Green *et al.*, "Solar cell efficiency tables (Version 53)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 27, no. 1, pp. 3–12, Jan. 2019.

[60] N. Arora *et al.*, "Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%," *Science (80-.).*, vol. 358, no. 6364, pp. 768–771, Nov. 2017.

[61] N. Y. Nia, F. Matteocci, L. Cina, and A. Di Carlo, "High-Efficiency Perovskite Solar Cell Based on Poly(3-Hexylthiophene): Influence of Molecular Weight and Mesoscopic Scaffold Layer," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 19, pp. 3854–3860, Oct. 2017.

[62] M. K. Sardashti, M. Zendehdel, N. Y. Nia, D. Karimian, and M. Sheikhi, "High Efficiency MAPbI $_3$ Perovskite Solar Cell Using a Pure Thin Film of Polyoxometalate as Scaffold Layer," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 19, pp. 3773–3779, Oct. 2017.

[63] D. Yang *et al.*, "High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO2," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, p. 3239, Dec. 2018.

[64] S. B. Babak Taheri1, Narges Yaghoobi Nia, Antonio Agresti, Sara Pescetelli, Claudio Ciceroni, Antonio Esaù Del Rio Castillo, Lucio Cinà and A. D. C. Francesco Bonaccorso, "Graphene-engineered automated sprayed mesoscopic structure for perovskite device scaling-up," *2D Mater.*, 2018.

[65] W. Nie *et al.*, "Critical Role of Interface and Crystallinity on the Performance and Photostability of Perovskite Solar Cell on Nickel Oxide," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 5, p. 1703879, Feb. 2018.

[66] L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, S. M. Zahorak, R. B. van Dover, and T. Siegrist, "Superconductivity in rare earth cuprate perovskites," *Mater. Res. Bull.*, 1987.

[67] T. He *et al.*, "Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi3," *Nature*, vol. 411, no. 6833, pp. 54–56, May 2001.

[68] M. Bazzan and C. Sada, "Optical waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications," *Applied Physics Reviews*. 2015.

[69] S. S. Shin *et al.*, “Colloidally prepared La-doped BaSnO3 electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells,” *Science (80-.).*, 2017.

[70] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, “Thermodynamic stabilities of perovskite oxides for electrodes and other electrochemical materials,” *Solid State Ionics*, 1992.

[71] M. Grätzel, “The Rise of Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 50, no. 3, pp. 487–491, 2017.

[72] V. M. Goldschmidt, “Die Gesetze der Krystallochemie,” *Naturwissenschaften*, vol. 14, no. 21, pp. 477–485, May 1926.

[73] G. Kieslich, S. Sun, and A. K. Cheetham, “An extended Tolerance Factor approach for organic – inorganic perovskites,” *Chem. Sci.*, vol. 6, pp. 3430–3433, 2015.

[74] W. Travis, E. N. K. Glover, H. Bronstein, D. O. Scanlon, and R. G. Palgrave, “On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system.,” *Chem. Sci.*, vol. 7, no. 7, pp. 4548–4556, Jul. 2016.

[75] M. Becker, T. Klüner, and M. Wark, “Formation of hybrid ABX3 perovskite compounds for solar cell application: first-principles calculations of effective ionic radii and determination of tolerance factors.,” *Dalton Trans.*, vol. 46, no. 11, pp. 3500–3509, Mar. 2017.

[76] Q. Chen *et al.*, “Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications,” *Nano Today*, vol. 10, no. 3. pp. 355–396, 2015.

[77] T. M. Brenner, D. A. Egger, L. Kronik, G. Hodes, and D. Cahen, “Hybrid organic - Inorganic perovskites: Low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties,” *Nature Reviews Materials*. 2016.

[78] M. Bokdam *et al.*, “Role of Polar Phonons in the Photo Excited State of Metal Halide Perovskites,” *Sci. Rep.*, 2016.

[79] T. Zhao, W. Shi, J. Xi, D. Wang, and Z. Shuai, “Intrinsic and Extrinsic Charge Transport in CH3 NH3 PbI3 Perovskites Predicted from First-Principles,” *Sci. Rep.*, 2016.

[80] I. Levine *et al.*, “Mobility–Lifetime Products in MAPbI $_3$ Films,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 24, pp. 5219–5226, Dec. 2016.

[81] C. Wehrenfennig, G. E. Eperon, M. B. Johnston, H. J. Snaith, and L. M. Herz, “High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites,” *Adv. Mater.*, 2014.

[82] T. S. Sherkar *et al.*, “Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions,” *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 5, pp. 1214–1222, May 2017.

[83] C. Eames, J. M. Frost, P. R. F. Barnes, B. C. O’Regan, A. Walsh, and M. S. Islam, “Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, p. 7497, Dec. 2015.

[84] J. M. Azpiroz, E. Mosconi, J. Bisquert, and F. De Angelis, “Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 7, pp. 2118–2127, 2015.

[85] L. X. Shi, Z. S. Wang, Z. Huang, W. E. I. Sha, H. Wang, and Z. Zhou, “The effects of interfacial recombination and injection barrier on the electrical characteristics of perovskite solar cells,” *AIP Adv.*, 2018.

[86] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, 2009.

[87] H.-S. Kim *et al.*, “Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%,” *Sci. Rep.*, vol. 2, no. 1, p. 591, Dec. 2012.

[88] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, “Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites,” *Science (80-.).*, 2012.

[89] J. H. Heo *et al.*, “Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors,” *Nat. Photonics*, 2013.

[90] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, “Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition,” *Nature*, vol. 501, no. 7467, pp. 395–398, 2013.

[91] J.-Y. Jeng *et al.*, “CH $_3$ NH $_3$ PbI $_3$ Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 27, pp. 3727–3732, Jul. 2013.

[92] Z. Song, S. C. Watthage, A. B. Phillips, and M. J. Heben, “Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications,” *J. Photonics Energy*, vol. 6, no. 2, p. 022001, 2016.

[93] H. Tang, S. He, and C. Peng, “A Short Progress Report on High-Efficiency Perovskite Solar Cells,” *Nanoscale Research Letters*. 2017.

[94] Y. Lee *et al.*, “Efficient Planar Perovskite Solar Cells Using Passivated Tin Oxide as an Electron Transport Layer,” *Adv. Sci.*, vol. 5, no. 6, 2018.

[95] D. Luo *et al.*, “Enhanced photovoltage for inverted planar heterojunction perovskite solar cells,” *Science (80-.).*, 2018.

[96] www.nrel.gov/, “NREL efficiency chart 2019,” 2019. [Online]. Available: https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-reserch-cell-efficiencies.pdf. [Accessed: 14-Feb-2019].

[97] Q. Jiang, X. Zhang, and J. You, “SnO2: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells,” *Small*. 2018.

[98] D. Luo *et al.*, “Enhanced photovoltage for inverted planar heterojunction perovskite solar cells,” *Science (80-.).*, 2018.

[99] L. Etgar, “Hole Transport Material (HTM) Free Perovskite Solar Cell,” 2016, pp. 9–24.

[100] N. Wu *et al.*, “Identifying the Cause of Voltage and Fill Factor Losses in Perovskite Solar Cells by Using Luminescence Measurements,” *Energy Technol.*, 2017.

[101] L. Zhao *et al.*, “Redox Chemistry Dominates the Degradation and Decomposition of Metal Halide Perovskite Optoelectronic Devices,” *ACS Energy Lett.*, vol. 1, no. 3, pp. 595–602, Sep. 2016.

[102] N. N. Shlenskaya, N. A. Belich, M. Grätzel, E. A. Goodilin, and A. B. Tarasov, “Light-induced reactivity of gold and hybrid perovskite as a new possible degradation mechanism in perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 4, pp. 1780–1786, Jan. 2018.

[103] T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee, and H. J. Snaith, “Overcoming

ultraviolet light instability of sensitized TiO2 with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells," *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 1, p. 2885, Dec. 2013.

[104] Y. Kato, L. K. Ono, M. V. Lee, S. Wang, S. R. Raga, and Y. Qi, "Silver Iodide Formation in Methyl Ammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells with Silver Top Electrodes," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 13, p. 1500195, Sep. 2015.

[105] K. Domanski *et al.*, "Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells," *ACS Nano*, vol. 10, no. 6, pp. 6306–6314, Jun. 2016.

[106] I. Zimmermann *et al.*, "One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering," *Nat. Commun.*, pp. 1–8, 2017.

[107] A. Mei *et al.*, "A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability," *Science (80-.).*, 2014.

[108] K. Lee *et al.*, "A highly stable and efficient carbon electrode-based perovskite solar cell achieved: Via interfacial growth of 2D PEA2PbI4 perovskite," *J. Mater. Chem. A*, 2018.

[109] H. Chen and S. Yang, "Carbon-Based Perovskite Solar Cells without Hole Transport Materials: The Front Runner to the Market?," *Advanced Materials*. 2017.

[110] J. Ryu, K. Lee, J. Yun, H. Yu, J. Lee, and J. Jang, "Paintable Carbon-Based Perovskite Solar Cells with Engineered Perovskite/Carbon Interface Using Carbon Nanotubes Dripping Method," *Small*, 2017.

[111] P. Solar *et al.*, "Laminated Carbon Nanotube Networks for Metal Electrode-Free," *ACS Nano*, 2014.

[112] Z. Li *et al.*, "Laminated carbon nanotube networks for metal electrode-free efficient perovskite solar cells," *ACS Nano*, 2014.

[113] Y. Zhou *et al.*, "Efficiently Improving the Stability of Inverted Perovskite Solar Cells by Employing Polyethylenimine-Modified Carbon Nanotubes as Electrodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. acsami.8b10253, Aug. 2018.

[114] K. Liu, Y. Sun, P. Liu, X. Lin, S. Fan, and K. Jiang, "Cross-stacked superaligned carbon nanotube films for transparent and stretchable conductors," *Adv. Funct. Mater.*, 2011.

[115] I. Jeon *et al.*, "Perovskite Solar Cells Using Carbon Nanotubes Both as Cathode and as Anode," *J. Phys. Chem. C*, 2017.

[116] T. D. Nielsen, C. Cruickshank, S. Foged, J. Thorsen, and F. C. Krebs, "Business, market and intellectual property analysis of polymer solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 10, pp. 1553–1571, 2010.

[117] C. Sekine, Y. Tsubata, T. Yamada, M. Kitano, and S. Doi, "Recent progress of high performance polymer OLED and OPV materials for organic printed electronics," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, no. 3, p. 034203, 2014.

[118] H. J. Son, B. Carsten, I. H. Jung, and L. Yu, "Overcoming efficiency challenges in organic solar cells: Rational development of conjugated polymers," *Energy and Environmental Science*. 2012.

[119] J. D. Servaites, M. A. Ratner, and T. J. Marks, "Practical efficiency limits in organic photovoltaic cells: Functional dependence of fill factor and external quantum efficiency," *Appl. Phys. Lett.*, 2009.

[120] G. Luo *et al.*, "Recent Advances in Organic Photovoltaics: Device Structure and Optical

Engineering Optimization on the Nanoscale," *Small*. 2016.

[121] M. Hirade, T. Yasuda, and C. Adachi, "Effects of intramolecular donor-acceptor interactions on bimolecular recombination in small-molecule organic photovoltaic cells," *J. Phys. Chem. C*, 2013.

[122] C. Z. Li, C. C. Chueh, H. L. Yip, F. Ding, X. Li, and A. K. Y. Jen, "Solution-processible highly conducting fullerenes," *Adv. Mater.*, 2013.

[123] E. Von Hauff, V. Dyakonov, and J. Parisi, "Study of field effect mobility in PCBM films and P3HT:PCBM blends," in *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005.

[124] Q. An, F. Zhang, J. Zhang, W. Tang, Z. Deng, and B. Hu, "Versatile ternary organic solar cells: a critical review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 2, pp. 281–322, 2016.

[125] L. Nian *et al.*, "11% Efficient Ternary Organic Solar Cells with High Composition Tolerance via Integrated Near-IR Sensitization and Interface Engineering," *Adv. Mater.*, pp. 8184–8190, 2016.

[126] F. C. Krebs, Ed., *Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.

[127] F. C. Krebs and K. Norrman, "Analysis of the failure mechanism for a stable organic photovoltaic during 10 000 h of testing," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 15, no. 8, pp. 697–712, Dec. 2007.

[128] T. A. Shastry and M. C. Hersam, "Carbon Nanotubes in Thin-Film Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, p. 1601205, 2016.

[129] W. Cao, J. Li, H. Chen, and J. Xue, "Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a review," *J. Photonics Energy*, vol. 4, no. 1, p. 040990, 2014.

[130] D. R. Barbero and S. D. Stranks, "Functional Single-Walled Carbon Nanotubes and Nanoengineered Networks for Organic- and Perovskite-Solar-Cell Applications," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 44, pp. 9668–9685, 2016.

[131] I. Jeon, C. Delacou, A. Kaskela, E. I. Kauppinen, S. Maruyama, and Y. Matsuo, "Metal-electrode-free Window-like Organic Solar Cells with p-Doped Carbon Nanotube Thin-film Electrodes," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. April, p. 31348, 2016.

[132] A. B. Cook, J. D. Yuen, J. W. Micheli, A. G. Nasibulin, and A. Zakhidov, "Ambient Method for the Production of an Ionically Gated Carbon Nanotube Common Cathode in Tandem Organic Solar Cells," *J. Vis. Exp.*, no. 93, p. e52380, 2014.

[133] T. Schuettfort, A. Nish, and R. J. Nicholas, "Observation of a type II heterojunction in a highly ordered polymer-carbon nanotube nanohybrid structure," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 11, pp. 3871–3876, 2009.

[134] E. Kymakis, E. Koudoumas, I. Franghiadakis, and G. a J. Amaratunga, "Post-fabrication annealing effects in polymer-nanotube photovoltaic cells," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 6, pp. 1058–1062, 2006.

[135] E. Kymakis, I. Alexandrou, and G. A. J. Amaratunga, "High open-circuit voltage photovoltaic devices from carbon-nanotube-polymer composites," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 3, pp. 1764–1768, 2003.

[136] S. Ren, M. Bernardi, R. R. Lunt, V. Bulovic, J. C. Grossman, and S. Gradečak, "Toward Efficient Carbon Nanotube / P3HT Solar Cells : Active Layer," *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 5316–21, 2011.

[137] F. (Fabio) Cicoira and C. Santato, *Organic electronics : emerging concepts and technologies*. Wiley-VCH, 2013.

[138] M. Tunckol, J. Durand, and P. Serp, "Carbon nanomaterial-ionic liquid hybrids," *Carbon*. 2012.

[139] B. Wu, D. Hu, Y. Kuang, B. Liu, X. Zhang, and J. Chen, "Functionalization of carbon nanotubes by an ionic-liquid polymer: Dispersion of Pt and PtRu nanoparticles on carbon nanotubes and their electrocatalytic oxidation of methanol," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2009.

[140] A. Sani, S. Darbari, Y. Abdi, and E. Arzi, "Using bent carbon nanotubes for the fabrication of electromechanical switches," *Carbon N. Y.*, 2012.

[141] J. L. Xu *et al.*, "Efficient and Reversible Electron Doping of Semiconductor-Enriched Single-Walled Carbon Nanotubes by Using Decamethylcobaltocene," *Sci. Rep.*, 2017.

[142] P. C. P. Watts, N. Mureau, Z. Tang, Y. Miyajima, J. David Carey, and S. R. P. Silva, "The importance of oxygen-containing defects on carbon nanotubes for the detection of polar and non-polar vapours through hydrogen bond formation," *Nanotechnology*, 2007.

[143] F. Giordano *et al.*, "Enhanced electronic properties in mesoporous TiO2 via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells," *Nat. Commun.*, vol. 7, pp. 1–6, 2016.

[144] K. Mahmood, S. Sarwar, and M. T. Mehran, "Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties," *RSC Advances*. 2017.

[145] F. Huang, M. Li, P. Siffalovic, G. Cao, and J. Tian, "From scalable solution fabrication of perovskite films towards commercialization of solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 2, pp. 518–549, Feb. 2019.

[146] N. G. Park, "Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology," *Materials Today*. 2015.

[147] C. H. Teh *et al.*, "A review of organic small molecule-based hole-transporting materials for meso-structured organic–inorganic perovskite solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 41, pp. 15788–15822, 2016.

[148] N. Marinova *et al.*, "Light Harvesting and Charge Recombination in CH3NH3PbI3 Perovskite Solar Cells Studied by Hole Transport Layer Thickness Variation.," *ACS Nano*, vol. 9, no. 4, pp. 4200–9, 2015.

[149] Y. Zhang *et al.*, "Charge selective contacts, mobile ions and anomalous hysteresis in organic–inorganic perovskite solar cells," *Mater. Horizons*, vol. 1, p. 96, 2015.

[150] R. S. Sanchez and E. Mas-Marza, "Light-induced effects on Spiro-OMeTAD films and hybrid lead halide perovskite solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 158, pp. 189–194, 2016.

[151] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, and J. Huang, "Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH3NH3PbI3 planar heterojunction solar cells," *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–7, 2014.

[152] A. Baumann, S. Väth, P. Rieder, M. C. Heiber, K. Tvingstedt, and V. Dyakonov, "Identification of Trap States in Perovskite Solar Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 12, pp. 2350–2354, 2015.

[153] J. Xu *et al.*, "Perovskite-fullerene hybrid materials suppress hysteresis in planar diodes," *Nat. Commun.*, 2015.

[154] K. M. Lee *et al.*, “Thickness effects of thermally evaporated C60 thin films on regular-type CH3NH3PbI3 based solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 164, pp. 13–18, 2017.

[155] S. Schubert *et al.*, “Highly doped fullerene C60 thin films as transparent stand alone top electrode for organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 118, pp. 165–170, 2013.

[156] B. L??ssem, M. Riede, and K. Leo, “Doping of organic semiconductors,” *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 210, no. 1. pp. 9–43, 2013.

[157] C. Momblona *et al.*, “Efficient vacuum deposited p-i-n and n-i-p perovskite solar cells employing doped charge transport layers,” *Energy Environ. Sci.*, 2016.

[158] J. Xiong *et al.*, “Interface degradation of perovskite solar cells and its modification using an annealing-free TiO 2 NPs layer,” *Org. Electron.*, vol. 30, pp. 30–35, Mar. 2016.

[159] E. M. Sanehira *et al.*, “Influence of Electrode Interfaces on the Stability of Perovskite Solar Cells: Reduced Degradation Using MoO x /Al for Hole Collection.”

[160] G. Grancini *et al.*, “One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering,” *Nat. Commun.*, vol. 8, p. 15684, Jun. 2017.

[161] C. W. Chen and M. H. Lee, “Dependence of workfunction on the geometries of single-walled carbon nanotubes,” *Nanotechnology*, 2004.

[162] S. Schiefer, B. Zimmermann, and U. Würfel, “Determination of the intrinsic and the injection dependent charge carrier density in organic solar cells using the Suns-UXXmethod,” *J. Appl. Phys.*, 2014.

[163] S. F. Hoefler *et al.*, “The effect of polymer molecular weight on the performance of PTB7-Th:O-IDTBR non-fullerene organic solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, 2018.

[164] A. Giovannitti *et al.*, “Redox-Stability of Alkoxy-BDT Copolymers and their Use for Organic Bioelectronic Devices,” *Adv. Funct. Mater.*, 2018.

[165] “efficiency-chart.png (4348×2415).” [Online]. Available: https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png. [Accessed: 07-Jul-2017].

[166] H. Y. Han, H. Yoon, and C. S. Yoon, “Parallel polymer tandem solar cells containing comb-shaped common electrodes,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2015.

[167] S. Tanaka, K. Mielczarek, R. Ovalle-Robles, B. Wang, D. Hsu, and A. A. Zakhidov, “Monolithic parallel tandem organic photovoltaic cell with transparent carbon nanotube interlayer,” *Appl. Phys. Lett.*, 2009.

[168] Y. Zheng *et al.*, “Effect of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole (PTCBI) as well as bathocuproine (BCP) and Ag interlayer thickness on the performance of organic tandem solar cells,” *Synth. Met.*, 2016.

[169] P. Mantilla-Perez, A. Martinez-Otero, P. Romero-Gomez, and J. Martorell, “4-Terminal Tandem Photovoltaic Cell Using Two Layers of PTB7:PC71BM for Optimal Light Absorption,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015.

[170] I. Etxebarria *et al.*, “Series vs parallel connected organic tandem solar cells: Cell performance and impact on the design and operation of functional modules,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2014.

[171] L. Dou *et al.*, “Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer,” *Nat. Photonics*, 2012.

[172] J. You *et al.*, “A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency,” *Nat. Commun.*, 2013.

[173] K. Mielczarek, A. Cook, A. Kuznetsov, and A. Zakhidov, “OPV Tandems with CNTS: Why Are Parallel Connections Better Than Series Connections,” Springer, Dordrecht, 2013, pp. 179–204.

[174] A. A. Kuznetzov, S. B. Lee, M. Zhang, R. H. Baughman, and A. A. Zakhidov, “Electron field emission from transparent multiwalled carbon nanotube sheets for inverted field emission displays,” *Carbon N. Y.*, 2010.

[175] A. A. Zakhidov *et al.*, “Electrochemically tuned properties for electrolyte-free carbon nanotube sheets,” *Adv. Funct. Mater.*, 2009.