

Ing. Michal Kaiser

Autoreferát dizertačnej práce

ÚLOHA DEFEKTOV V ORGANICKÝCH POLOVODIČOCH PRE SLNEČNÉ ČLÁNKY

na získanie akademickej hodnosti:

philosophiae doctor (PhD.)

v doktorandskom študijnom programe:

Fyzikálne inžinierstvo

v študijnom odbore:

5.2.48 Fyzikálne inžinierstvo

Miesto a dátum:

Bratislava, 31.5.2016

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia

na Fyzikálnom ústave Slovenskej akadémie vied.

Predkladateľ: **Ing. Michal Kaiser**
Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Fakulta elektrotechniky a informatiky,
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava.
Fyzikálny ústav Slovenskej akadémie vied,
Dúbravská cesta 9, 845 11 Bratislava.

Školiteľ: **Ing. Vojtech Nádaždy, CSc.**
Slovenská akadémia vied,
Fyzikálny ústav Slovenskej akadémie vied,
Dúbravská cesta 9, 845 11 Bratislava.

Oponenti: **prof. Ing. Gabriel Čík, CSc.**
Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

prof. Ing. Vladimír Šály, PhD.
Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Fakulta elektrotechniky a informatiky,
Ústav elektroenergetiky a aplikovanej elektrotechniky,
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava.

Autoreferát bol rozoslaný

Obhajoba dizertačnej práce sa koná o h.

na Fyzikálnom ústave SAV, Dúbravská cesta 9, 845 11 Bratislava, v

prof. Dr. Ing. Miloš Oravec
dekan fakulty,
Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Fakulta elektrotechniky a informatiky,
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

OBSAH

1. ÚVOD DO RIEŠENEJ PROBLEMATIKY	3
2. CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE	6
3. DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY	7
3.1. PRÍPRAVA A DEGRADÁCIA SLNEČNÝCH ČLÁNKOV	7
3.2. METÓDY CHARAKTERIZÁCIE	8
3.3. INTRINZICKÁ DEGRADÁCIA	11
3.4. DEGRADÁCIA NA VZDUCHU	12
3.5. FOTODEGRADÁCIA A FOTOOXIDÁCIA	16
4. ZHRNUTIE	20
5. SUMMARY	21
6. POUŽITÁ LITERATÚRA	22
7. PUBLIKÁCIE PREDKLADATEĽA	25
8. ÚČASŤ NA KONFERENCIÁCH A LETNÝCH ŠKOLÁCH	26

1. ÚVOD DO RIEŠENEJ PROBLEMATIKY

Neustály nárast svetovej spotreby elektrickej energie si čoraz viac vyžaduje využívanie obnoviteľných zdrojov energie. Jedným z najperspektívnejších energetických zdrojov je slnečná energia. Tento zdroj je atraktívny najmä vďaka širokej dostupnosti, environmentálnej neškodnosti a možnosti premeny energie pri štandardnej teplote a podmienkach prostredia, ako aj rýchlej inštalácii solárnych panelov [1]. Výskum v oblasti fotovoltiky sa zameriava na zvyšovanie účinnosti premeny energie (*PCE*) a stability slnečných článkov, ako aj výrobných technológií pre rozličné typy slnečných článkov. V súčasnosti sa podľa druhu fotovolticky aktívnych materiálov [2-4] realizuje výskum na týchto typoch slnečných článkov:

- **Anorganické slnečné články** (*monokryštalické, polykryštalické, amorfné*)
- **Organické slnečné články** (*polymérne, nízkomolekulárne*)
- **Hybridné slnečné články** (*slnečné články založené na kvantových bodkách, farbivom senzitizedované a perovskitové slnečné články*)

Táto práca sa zaoberá elektricky aktívnymi defektmi (defektnými stavmi) v organických polovodičoch a ich vplyvom na elektrické vlastnosti OSC.

Organické slnečné články

Organické slnečné články (OSC) využívajú organické polovodiče ako fotovolticky aktívny materiál. Významnými výhodami OSC sú: nízke výrobné náklady, možnosti veľkoplošnej výroby ako aj priehľadnosť a ohybnosť slnečných článkov [5, 6]. Avšak, oproti štandardným kremíkovým článkom OSC zaostávajú v ich *PCE* ako aj stabilite a životnosti. Odhadovaná životnosť enkapsulovaných OSC na báze zmesi polovodičov poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) a [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid-methyl ester (PCBM) je okolo 3 rokov, čo je rádovo menej ako v prípade štandardných kremíkových článkov [7]. Najzávažnejším problémom je práve nízka stabilita elektrických parametrov OSC, čo je dôsledkom nízkej odolnosti OSC voči rôznym degradačným vplyvom. Tieto vplyvy zahŕňajú chemické prostredie (najmä kyslík a vodu), viditeľné a UV žiarenie a zvýšenú teplotu [8].

Defekty v organických polovodičoch

Vlastnosti organických polovodičov sa výrazne líšia od vlastností polovodičov anorganických. Nábojový transport v organických materiáloch je prevažne tvorený preskokmi náboja medzi diskretnými elektrónovými stavmi [9]. Vzhľadom na svoju chemickú štruktúru, sú tieto materiály náchylné na tvorbu štruktúrnych i chemických defektov [10]. Tieto defekty môžu v elektrónovej štruktúre polovodičov vytvárať tzv. defektné stavy. Z hľadiska dopadu na elektrické vlastnosti polovodičov sú najkritickejšie defektné stavy umiestnené v zakázanom páse, ktoré sa rozlišujú na plytké a hlboké. Plytké stavy sú umiestnené v blízkosti orbitálov HOMO alebo LUMO. Tieto stavy vytvárajú nábojové pasce, ktoré na určitý čas zachytávajú náboj a po určitom čase ho emitujú naspäť. V dôsledku toho klesá efektívna pohyblivosť nábojového nosiča. Hlboké defektné stavy sú umiestnené bližšie k stredu zakázaného pásu. a pravdepodobnosť rekombinácie zachyteného náboja je väčšia v porovnaní s plytkými stavmi. Hlboké stavy preto tvoria rekombinačné centrá. Pre organické polovodiče sú tiež typické tzv. chvostové stavy (angl. tail states), ktoré sú rozšírením distribúcie orbitálov HOMO a LUMO smerom do zakázaného pásu.

Majú pôvod v statickej i dynamickej štruktúrnej neusporiadanosti polovodičov [11] a taktiež ako plytké stavy ovplyvňujú transport náboja.

Degradácia OSC

Tvorba defektov a defektných stavov vedie k degradácii OSC. Súčasný výskum degradácie OSC sa zameriava na vplyv degradačných faktorov, ktoré sú z hľadiska životnosti OSC pri štandardných podmienkach najkritickejšie. Popri intrinzických vplyvoch patrí ku kritickým degradačným faktorom vplyv kyslíka, vlhkosti a slnečného žiarenia.

Intrinzická degradácia

Intrinzická degradácia prebieha vo všetkých slnečných článkoch nezávisle od vonkajších vplyvov. K tejto degradácii patria najmä štruktúrne zmeny [12], segregácia P3HT a PCBM [13] ako je tvorba klastrov PCBM [14] a tvorba donorovej vrstvy na rozhraní s katódou [15]. Taktiež sa spomína tvorba nábojovo-prenosových komplexov $P3HT^+PCBM^-$ [16]. Intrinzickú degradáciu spôsobuje aj často používané medzivrstva z polovodičov: poly(2,3-dihydrothieno-1,4-dioxin)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT) a poly(4-styrenesulfonic acid) sodium salt (PSS). Táto vrstva slúži ako dierový selektívny vodič. V dôsledku kyslej povahy PSS dochádza k leptaniu indiom-dopovaného oxidu ciničitého ITO, ktorý sa používa ako priehľadný elektródový materiál [17].

Vplyv kyslíka

Ako dôsledok difúzie kyslíka boli zaznamenané vratné i nevratné degradačné procesy. Vratný proces prebieha v dôsledku dopovania polovodičov kyslíkom a možno ich odstrániť tepelným žiňaním vo vákuu či v inertnej atmosfére [18]. Príkladom je tvorba $P3HT^+O_2^-$ komplexov, ktoré vedú k poklesu fotoprúdu [19]. Dopovanie kyslíkom spôsobuje tiež k narušeniu kryštalinity P3HT a tvorbu rekombinačných centier [20]. Nevratná zložka degradácie OSC zahŕňa chemickú reakciu kyslíka s organickými polovodičmi, ktorá vedie k tvorbe nábojových pascí. Tieto reakcie sú obvykle stimulované slnečným žiarením [21, 22] alebo zvýšenou teplotou [23]. Kyslík tiež zohráva úlohu pri degradácii kovovej elektródy, avšak menej závažnú ako v prípade vlhkosti [24, 8]. Pre OSC so štandardnou architektúrou je vplyv kyslíka maskovaný vplyvom vlhkosti, zatiaľ čo pre inverzné OSC je kyslík dominantným degradačným faktorom [25].

Vplyv vlhkosti

Vplyv vlhkosti sa najčastejšie spomína v súvislosti s degradáciou kovových elektród. Do vnútra OSC sa môže vlhkosť dostať cez hranice zín katódy alebo cez aktívnu vrstvu difúziou od okraja vzorky [26]. Difúzia cez aktívnu vrstvu pritom prebieha rýchlejšie. To vedie k pasivácii rozhrania medzi aktívnou vrstvou a katódou, ako aj korózii katódových materiálov [27]. Difúziu vody výrazne urýchľuje prítomnosť PEDOT:PSS [28]. Z tohto dôvodu sa namiesto PEDOT:PSS odporúča použitie MoO_x ako nábojovo selektívnej medzivrstvy [26].

Vplyv slnečného žiarenia

Degradácia OSC indukovaná slnečným žiarením zahŕňa chemické reakcie alebo morfológické zmeny, ktoré sú dôsledkom absorpcie energie fotónov. V dôsledku absorpcie žiarenia sa uvádzajú dva dominantné degradačné procesy:

- *fotolýza organických polovodičov* [29, 31, 32]
- *fotooxidácia organických polovodičov* [22, 30]

Fotolýza je proces, pri ktorom dochádza k narušeniu kovalentných väzieb materiálov v dôsledku absorpcie fotónov. K tomuto javu môže dôjsť vtedy, keď energia fotónov je väčšia ako energia chemických väzieb, ktorá je rádovo niekoľko eV. Z tohto hľadiska je vplyv UV žiarenia oveľa závažnejší ako vplyv viditeľného svetla. Viacero autorov skúmali fotolýzu organických polovodičov v inertnej atmosfére, čím zamedzili vplyvu fotooxidácie [29, 31, 32]. Jedným z pozorovaných procesov u P3HT boli defekty C-H väzieb v alkylových bočných reťazcoch [32].

Pri fotooxidácii dochádza k fotochemickej reakcii medzi kyslíkom a organickými polovodičmi. V prípade P3HT sa často spomína fotooxidácia alkylových bočných reťazcov, ktoré majú dopad na kryštalinitu domén P3HT [22, 33]. Počítačové simulácie ukázali, že tento proces ďalej vedie k narušeniu polymérnych reťazcov P3HT [21]. Fotooxidácia je spevádzaná narušením systému konjugovaných väzieb π , čo má fatálny dopad na funkčnosť OSC. V prípade UV žiarenia dochádza k aktivácii molekúl kyslíka na singletný kyslík, čo je dôsledkom energetického transferu z molekuly absorbéra na molekulu kyslíka. K tomu môže dôjsť, keď má tripletný stav absorbéra väčšiu energiu ako singletný stav kyslíka [28]. Singletný kyslík reakciou vytvára vysoko reaktívny superoxid a peroxid vodíka, čo má za následok chemický rozklad organických polovodičov.

2. CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE

Výskumné aktivity tejto práce boli zamerané na OSC na báze zmesi dvoch štandardných organických polovodičov: P3HT a PCBM. Ciele dizertačnej práce boli formulované v týchto bodoch:

- Zistiť vplyv degradačných faktorov (kyslík, vzdušná vlhkosť, slnečné žiarenie) na základné parametrov OSC (účinnosť, prúd nakrátko, napätie naprázdno, faktor plnenia).
- Vyšetrit' vplyv degradačných faktorov (kyslík, vzdušná vlhkosť, slnečné žiarenie) na tvorbu defektných stavov v OSC.
- Korelovať vplyv degradačných faktorov na základné parametre s defektnými stavmi v OSC.
- Na základe zistenej korelácie identifikovať dominantné degradačné procesy v OSC.

3. DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY

Cieľom našich experimentov bolo objasniť pôvod defektných stavov, ktoré sa vyvíjali počas degradácie OSC, ako aj ich dopad na elektrické vlastnosti týchto článkov. Preto sme pripravili rôzne typy vzoriek OSC, ktoré boli degradované pri rôznych podmienkach.

3.1. PRÍPRAVA A DEGRADÁCIA SLNEČNÝCH ČLÁNKOV

Štruktúra skúmaných OSC (Obr. 3.1) pozostávala zo

- Skleneného substrátu s vrstvou ITO (plošný odpor $\leq 7 \Omega/\text{sq}$)
- Aktívnej vrstvy tvorenej zmesou P3HT a PCBM (hmotnostný pomer P3HT:PCBM rovný 1,5:1, hrúbka vrstvy $120 \pm 5 \text{ nm}$)
- Vrstvy vápnika (hrúbka $12 \pm 3 \text{ nm}$)
- Vrstvy striebra (hrúbka $150 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$)

Ag	150 nm
Ca	12 nm
P3HT:PCBM	120 nm
ITO	
Glass	

Obr. 3.1 Štruktúra vzorky OSC

Príprava OSC pozostávala z laserovej ablácie a čistenia skleneného substrátu s ITO, rotačného nanášania aktívnej vrstvy, žihania aktívnej vrstvy v parách rozpúšťadla, tepelného žihania aktívnej vrstvy, naparovania vápnikovej a striebrovej vrstvy a enkapsulácie OSC. Procesy nanášania a žihania aktívnej vrstvy boli uskutočnené v gloveboxe, aby sme zabránili vniknutiu kyslíka a vody do aktívnej vrstvy.

Hrúbka aktívnej vrstvy bola definovaná rýchlosťou rotačného nanášania. Dĺžka rotačného nanášania pritom bola nastavená tak, aby nanosená vrstva bola dostatočne vlhká pre efektívny proces žihania v parách rozpúšťadla. Aktívna vrstva s hrúbkou 120 nm bola deponovaná z 2 wt% roztoku v 1,2-dichlorbežene (Sigma Aldrich, 0.001% H₂O) pri rotačnej rýchlosti 22-27 rps v závislosti od okolitej teploty. Doba rotačného nanášania bola 35-45 s, tak aby doba schnutia vzorky pri žihaní bola 15 min. Žihanie v parách rozpúšťadla bolo realizované v Petriho miske s objemom 20 cm³ po dobu 30 min. Počas tohto procesu dochádza k vývoju kryštalického usporiadania domén P3HT [34]. Tepelné žihanie bolo uskutočnené pri teplote 110°C po dobu 5 min. Vrstvy vápnika a striebra, ktoré tvoria katódu, boli naparované cez kaptonovú masku vo vákuu $1,5 \cdot 10^{-4}$ Pa. Enkapsulácia OSC bola uskutočnená v gloveboxe po naparení katód. Na enkapsuláciu sme použili malé (11x14 mm²) kúsky sklíčok, ktoré sme hermeticky prilepili epoxidom na povrch OSC zo strany naparených katód. Vrstvu PEDOT:PSS sme v našich OSC nepoužívali, aby sme získali presnejšie informácie o degradačných procesoch v aktívnej vrstve.

Na rozlíšenie účinku rôznych degradačných faktorov (kyslík, vzdušná vlhkosť, slnečné žiarenie) sme sledovali časový vývoj elektrických parametrov OSC, pri rôznych degradačných podmienkach. Intrinzičnú degradáciu a fotodegradáciu sme študovali na enkapsulovaných vzorkách (ESC), aby sme zabránili vniknutiu molekúl kyslíka a vody do vnútra OSC. Chemickú degradáciu sme skúmali na neenkapsulovaných článkoch (NSC), ale aj článkoch s aktívnou vrstvou degradovanou pred naparením katódy (ALDBE). Porovnaním sledovaných parametrov degradovaných vzoriek NSC a ALDBE sme mohli rozlíšiť vplyv degradácie katódy a rozhrania aktívnej vrstvy s katódou od vplyvu degradácie samotnej aktívnej vrstvy.

Degradáciu OSC sme vyšetrovali pri týchto degradačných podmienkach:

- *degradácia ESC za tmy (intrinzičná degradácia)*
- *degradácia NSC v okolitej atmosfére za tmy*
- *degradácia ALDBE v okolitej atmosfére za tmy*
- *degradácia NSC vo vlhkej atmosfére za tmy*
- *degradácia ALDBE vo vlhkej atmosfére za tmy*
- *fotodegradácia ESC pri simulovanom slnečnom žiarení*
- *fotooxidácia ALDBE pri simulovanom slnečnom žiarení*

Degradáciu v okolitej atmosfére sme uskutočnili umiestnením vzoriek do exsikátora s priemernou relatívnou vlhkosťou 20 ± 2 %, čo zodpovedá objemovej koncentrácii vody 5 600 ppm. Degradácia vo vlhkom vzduchu bola uskutočnená vložением vzoriek do Petriho misky obsahujúcej kvapalnú vodu. Vlhkosť v Petriho miske bola daná teplotne závislým tlakom nasýtených pár. Priemerná hodnota objemovej koncentrácie vody v Petriho miske bola 28 000 ppm. Fotodegradácia ESC ako aj fotooxidácia ALDBE bola uskutočnená ožiarением vzoriek simulátorom slnečného žiarenia so spektrom AM 1,5G s intenzitou 1000 W/m^2 . Obe degradácie boli vykonané na vzduchu.

3.2. METÓDY CHARAKTERIZÁCIE

Na charakterizáciu vzoriek OSC sme použili viacero experimentálnych metód. Elektrické parametre OSC sme získavali z voltametrických (J-V) charakteristík za tmy a pri osvetlení so simulátorom slnečného žiarenia. Defektné stavy sme skúmali spektroskopiou hlbokých hladín na báze prechodového náboja (Q-DLTS). Následne sme korelovali elektrické parametre OSC s koncentraciou defektných stavov. Na získanie dodatočných informácií o defektných stavoch sme použili: externú kvantovú účinnosť (EQE), diferenciálne UV/Vis absorpčné (DAS), energeticky rozlíšené elektrochemické impedančné (ER-EIS), voltcoulometrické (VCM) a Ramanove spektrá. Experimenty boli uskutočnené na približne 60 sériách vzoriek pripravených v rôznych dňoch. Každá séria pozostávala zo 4 vzoriek, pričom každá vzorka obsahovala 6 až 8 samostatných slnečných článkov. V dizertačnej práci sú uvedené reprezentatívne merania zo všetkých pripravených sérií.

Merania J-V charakteristík

J-V charakteristiky boli merané v tme a pri štandardnom osvetlení. Z meraní pri osvetlení sme získali základné parametre OSC: PCE , prúdovú hustotu nakrátko (J_{SC}), faktor plnenia (FF) a napätie naprázdno (V_{OC}). Efektívnu generačnú rýchlosť excitónov (G_{max}) a pravdepodobnosť disociácie excitónu (P_{dis}) sme určovali z rozdielu J-V kriviek meraných za tmy a pri simulovanom slnečnom osvetlení. G_{max} predstavuje počet vygenerovaných excitónov prepočítaných na jednotku objemu a času, ktoré dosiahnu donor-akceptorové rozhranie [35]. Tento parameter sme určili zo saturovanej hodnoty hustoty fotoprúdu (J_{sat}) pri závernom napätí. Fotoprúd (J_{ph}) bol pritom určený ako rozdiel prúdov OSC pri osvetlení a za tmy. Parameter P_{dis} predstavuje pravdepodobnosť, že sa excitón na donor-akceptorovom rozhraní rozpadne na dva voľné nosiče náboja a že sa tieto nosiče náboja dostanú na elektródy. P_{dis} sme určovali pri podmienkach uzavretého obvodu. Na výpočet G_{max} a P_{dis} sme použili vzťahy (3.1),

$$G_{max} = \frac{J_{sat}}{e \cdot d} \qquad P_{dis} = \frac{J_{ph}}{J_{sat}}, \qquad (3.1)$$

kde e je elementárny náboj a d je hrúbka aktívnej vrstvy. Hodnotu J_{sat} sme určili ako J_{ph} pri predpätí $V = -500$ mV.

Merania Q-DLTS

Tranzientová spektroskopia hlbokých hladín (DLTS) je metóda založená na meraní kapacitnej alebo nábojovej odozvy pri prechode vzorky z nerovnovážneho do rovnovážneho stavu vyvolaného pravouhlými napäťovými pulzami. Výhodou metódy DLTS oproti iným metódam je ich citlivosť na koncentráciu defektov, vďaka ktorým možno zaznamenať defekty s koncentráciou pod 10^{11} cm^{-3} .

Q-DLTS je verziou metódy DLTS, ktorá je vhodná pre vyšetovanie organických polovodičov, pretože kvôli nízkej koncentrácii voľného náboja nie je možné uvoľnený náboj z defektných stavov sledovať cez relaxáciu kapacity ochudobnenej oblasti. Hoci táto metóda neumožňuje rozlíšiť príspevky majoritných a minoritných nosičov náboja, výhodou je priame určovanie koncentrácie defektných stavov.

Meranie Q-DLTS pozostáva z periodickej excitácie skúmaného polovodiča prostredníctvom obdĺžnikových napäťových pulzov a meraní emitovaného náboja po každom pulze [36]. Teplotnú závislosť emisnej rýchlosti $e_{n,p}$ vyjadruje rovnica (3.2),

$$e_{n,p}(T) = e_0(T^2) \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right), \qquad (3.2)$$

kde k je Boltzmannova konštanta, T je teplota, E_t aktivačná energia defektného stavu, a $e_0(T^2)$ je frekvenčný faktor. Meranie sme uskutočnili na zariadení zhotovenom v našom laboratóriu na FÚ SAV. Meraný signál ΔQ bol získaný pomocou vzorkovania prechodového náboja $Q(t)$ v troch okamihoch (t_1 , $2t_1$ a $4t_1$) podľa rovnice (3.3),

$$\Delta Q = Q(t_1) - \frac{3}{2}Q(2t_1) + \frac{1}{2}Q(4t_1). \qquad (3.3)$$

Výška signálu ΔQ dosahuje maximum vtedy, keď hodnota $e_{n,p}$ sa rovná prevrátenej hodnote t_l . Tým je definované rýchlostné okienko ($RW = 1/t_l$), ktoré je filtrom emisnej rýchlosti pri spracovávaní prechodového náboja. Keďže ΔQ závisí od teploty aj RW , spektrá Q-DLTS možno merať v izotermálnom režime pri konštantnej teplote a meniacom sa RW , ako aj v teplotnom režime pri konštantnom RW a meniacej sa teplote.

Spektrá Q-DLTS sme merali v rôznych časoch jednotlivých degradácií v izotermálnom režime. Tieto spektrá slúžili na určenie parametrov $e_{n,p}$, E_t , e_0 a koncentrácie (N_t) defektných stavov. Parameter N_t sme vypočítali z maxim izotermálnych pík pomocou vzťahu (3.4),

$$N_t = 5.88 \frac{\Delta Q_{max}}{eSd}, \quad (3.4)$$

kde ΔQ_{max} je maximum píku, e – elementárny náboj, S – aktívna plocha OSC a d – hrúbka aktívnej vrstvy. Na určenie E_t a e_0 sme tieto spektrá merali pri rôznych hodnotách teplôt od 80 K po 330 K. Tieto parametre boli počítané pomocou Arrheniovhovho grafu podľa rovníc (3.5) odvodených zo vzťahu (3.2),

$$\begin{aligned} x &= 1000/T & E_t &= a \\ y &= 1000 \cdot k \cdot \ln(t_1 T^2) & e_0 &= T^2 \exp(-b/k), \end{aligned} \quad (3.5)$$

kde x , y sú súradnice Arrheniovhovho grafu ($y = ax + b$), a je smernica a b je priesečník Arrheniovhovho grafu s y -ovou osou pri $x = 0$. Do grafu sme vynášali dvojice parametrov T a t_l zodpovedajúce maximám pík jednotlivých spektier Q-DLTS. Spektrá Q-DLTS sme merali pri napäťovom skoku -0,5 V a predpätí -0,05 V. Šírka excitačného pulzu bola 1 ms. Tieto hodnoty boli optimalizované na meranie v režime ochudobnenia tak, aby maximum výstupného signálu zodpovedalo pracovnému rozsahu operačného zosilňovača.

Merania EQE

Externá kvantová účinnosť (*EQE*) predstavuje pomer počtu zozbieraných nosičov náboja a fotónov dopadajúcich na OSC [37]. Spektrá *EQE* poskytujú užitočnú informáciu o spektrálnej odozve fotoprúdu na dopadajúce fotóny. J_{SC} pretekajúci cez OSC závisí od *EQE* (meranej pri uzavretom obvode) podľa rovnice (3.6) [38],

$$J_{SC} = e \int \Phi(\lambda) EQE(\lambda) d\lambda, \quad (3.6)$$

kde e je elementárny náboj, λ je vlnová dĺžka fotónov a $\Phi(\lambda)$ je spektrálny tok fotónov. Keďže defektné stavy prispievajú k rekombinácii náboja a poklesu jeho pohyblivosti, prítomnosť týchto defektných stavov vedie k poklesu *EQE*. Táto metóda nám umožňuje rozoznať spektrálnu závislosť odozvy fotoprúdu a vďaka nej môžeme rozlíšiť straty transportovaného náboja od procesov generácie a disociácie excitónov. Spektrá *EQE* sme získali so zariadením SpeQuest od ReRa Solutions s kremíkovo-volfrámovou halogénovou výbojkou. Merania sme realizovali v rozsahu vlnových dĺžok 400-700 nm, v režime bez osvetlenia bielym svetlom a pri frekvencii prerušovania meracieho monochromatického lúča 183 Hz.

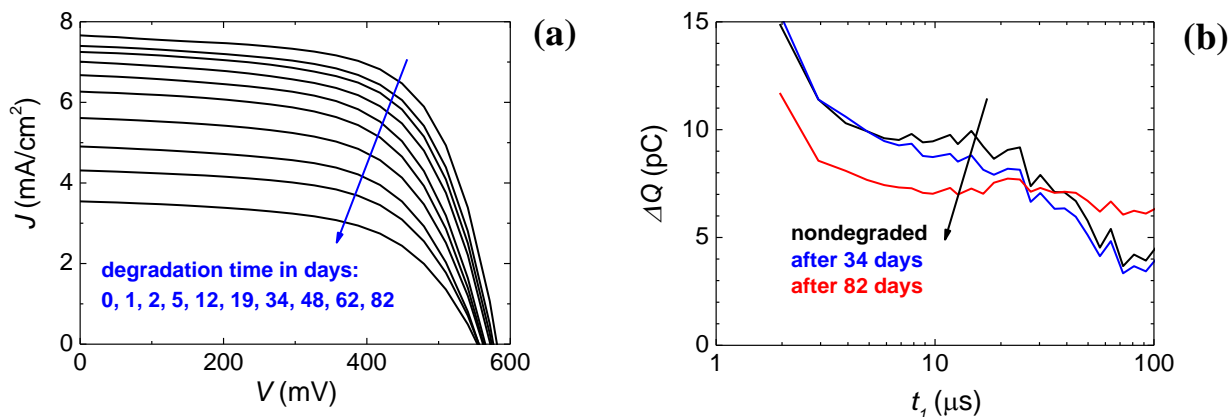
Merania absorpčných spektier

Na získanie doplňujúcich informácií o zmenách v elektrónovej štruktúre v oblasti zakázaného pásma polovodičov sme využili absorpčné spektrá UV-Vis. Táto metóda je založená na meraní frekvenčnej závislosti absorpcie, ktorá je dôsledkom elektrónových excitácií zo zaplnených na voľné elektrónové stavy. Spektrá UV-Vis sme merali v diferenciálnom dvojlúčovom režime. Jeden lúč prechádzal cez čistý sklenený substrát s vrstvou ITO, ktorý sme použili ako referenčnú vzorku. Druhý lúč prechádzal cez meranú vzorku s deponovanou vrstvou na povrchu ITO. Odčítaním absorpcie substrátu od absorpcie vzorky s aktívnou vrstvou sme získali absorpčné spektrum aktívnej vrstvy. Spektrá sme merali v rozsahu vlnových dĺžok 300-800 nm.

3.3. INTRINZICKÁ DEGRADÁCIA

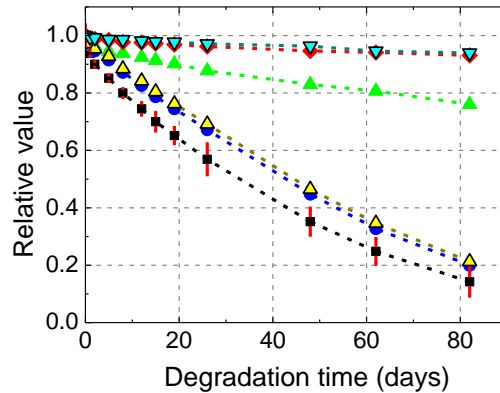
Intrinzickú degradáciu sme skúmali na vzorkách ESC v tme, aby sme zamedzili vplyvu okolitej atmosféry a efektov žiarenia. Časový vývoj degradácie J-V kriviek pri osvetlení pre intrinzickú degradáciu je znázornený na **Obr. 3.2** (a). Vývoj izotermálnych Q-DLTS spektier je na **Obr. 3.2** (b).

Degradácia *PCE* bola určená prevažne poklesom J_{SC} a nárastom sériového odporu z počiatočných 11 až po $40 \Omega \text{ cm}^2$ po 82 dňoch degradácie. Napriek poklesu *PCE*, žiaden výrazný nárast signálu Q-DLTS nebol pozorovaný. Táto skutočnosť naznačuje, že pokles *PCE* nesúvisel s defektnými stavmi, ktoré sme boli schopní detegovať v intervale teplôt vhodných pre vyšetřované vzorky a v rozsahu relaxačných časov použitého spektrometra. Pokles J_{SC} mohol súvisieť s tvorbou chvostových stavov [11].



Obr. 3.2 (a) Časový vývoj J-V kriviek pri osvetlení a (b) izotermálne Q-DLTS spektrá pri izbovej teplote pre intrinzickú degradáciu OSC.

Pozorovateľný pokles koncentrácie defektných stavov po 20 dňoch degradácie možno vysvetliť morfológickými zmenami, ako je tvorba izolovaných fázových domén, v dôsledku čoho dochádza k prerušeniu vodivej cesty k elektródam pre nosiče náboja [11, 39]. Základné elektrické parametre OSC (PCE , J_{SC} , V_{OC} , FF , G_{max} , a P_{dis}) získané z J-V meraní sú znázornené na **Obr. 3.3**. Tieto parametre sme normovali hodnotami parametrov nedegradovanej vzorky, pričom smerodajná odchýlka PCE nedegradovaných vzoriek bola okolo 7 %.



Obr. 3.3 Časový vývoj elektrických parametrov pri intrinzičkej degradácii: PCE (čierne štvorce s červenými chybovými úsečkami), J_{SC} (modré krúžky), FF (zelené trojuholníky), V_{OC} (červené kosoštvorce), G_{max} (žlté trojuholníky) a P_{dis} (tyrkysové prevrátené trojuholníky). Parametre reprezentatívnej nedegradovanej vzorky: $PCE = 2,9 \%$, $J_{SC} = 7,7 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 65 \%$, $V_{OC} = 581 \text{ mV}$, $G_{max} = 4,1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, a $P_{dis} = 97,6 \%$.

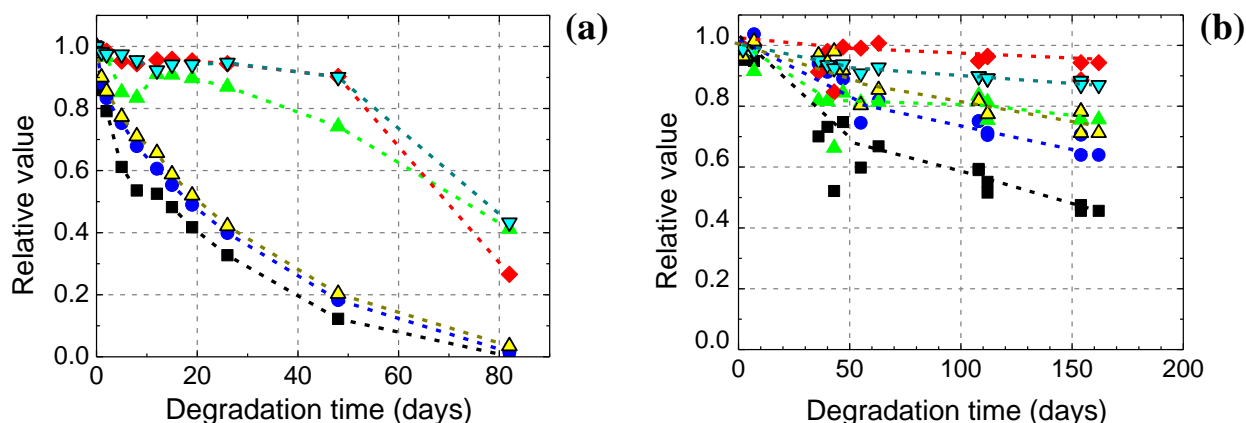
Degradácia J_{SC} bola určená prevažne poklesom G_{max} , ktorý klesal takmer lineárne s časom. Pokles G_{max} bol pravdepodobne spôsobený nárastom rekombinácie excitónov bez následnej disociácie. Tento jav možno vysvetliť separáciou fáz P3HT a PCBM [34] spojenou s nárastom veľkostí polovodičových domén. To vedie k zníženiu pravdepodobnosti excitónu k donor-akceptorovému rozhraniu.

3.4. DEGRADÁCIA NA VZDUCHU

Vplyv kyslíka a vody na degradáciu OSC sme skúmali na vzorkách NSC a ALDBE. Porovnanie degradácie jednotlivých elektrických parametrov vzoriek NSC a ALDBE v okolitej atmosfére je znázornené na **Obr. 3.4**.

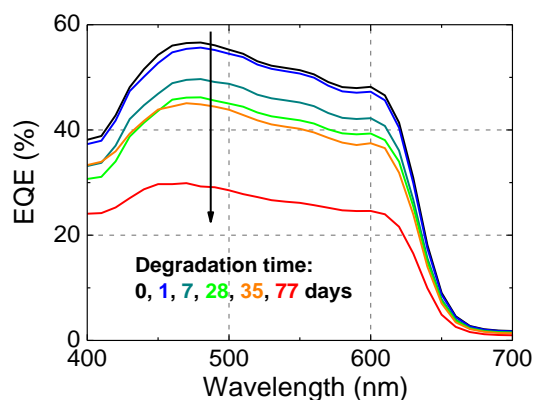
Degradácia NSC v okolitej atmosfére prebiehala oveľa rýchlejšie než intrinzičná degradácia. PCE poklesla na polovicu počiatočnej hodnoty za 10 dní, zatiaľ čo pre intrinzičnú degradáciu to bolo za 35 dní. Na rozdiel od intrinzičkej degradácie, výrazný nárast píku Q-DLTS bol pozorovaný s maximom pri RW okolo 50 ms^{-1} .

Degradácia ALDBE v okolitej atmosfére prebiehala pomalšie než degradácia NSC. PCE klesla na polovicu až po 150 dňoch, čo je dokonca viac, ako pre intrinzičnú degradáciu. Zaujímavým javom bol nárast J_{SC} počas prvých 7 dní degradácie ALDBE v okolitej atmosfére.

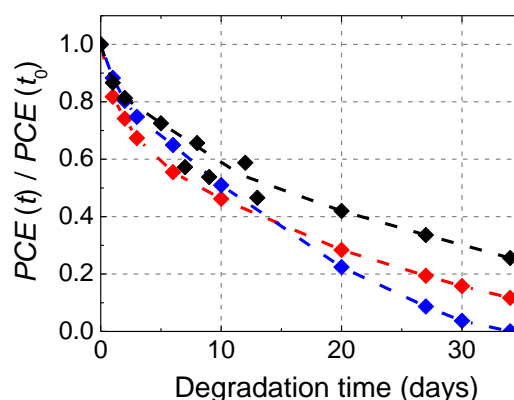


Obr. 3.4 Časový vývoj elektrických parametrov degradácie (a) NSC a (b) ALDBE v okolitej atmosfére v tme: PCE (čierny štvorce s červenými chybovými úsečkami), J_{SC} (modré krúžky), FF (zelené trojuholníky), V_{OC} (červené kosoštvorce), G_{max} (žlté trojuholníky) a P_{dis} (tyrkysové prevrátené trojuholníky).

Na **Obr. 3.5** je zobrazený vývoj spektier EQE degradácie NSC v okolitej atmosfére. Okrem poklesu amplitúdy spektier EQE nebola zaznamenaná počas tejto degradácie žiadna výrazná zmena tvaru týchto spektier. Táto skutočnosť naznačuje, že neboli výrazne ovplyvnené procesy generácie a disociácie excitónu [40]. Pokles J_{SC} možno preto pripísať rekombinačným stratám počas transportu excitónu alebo voľného náboja.

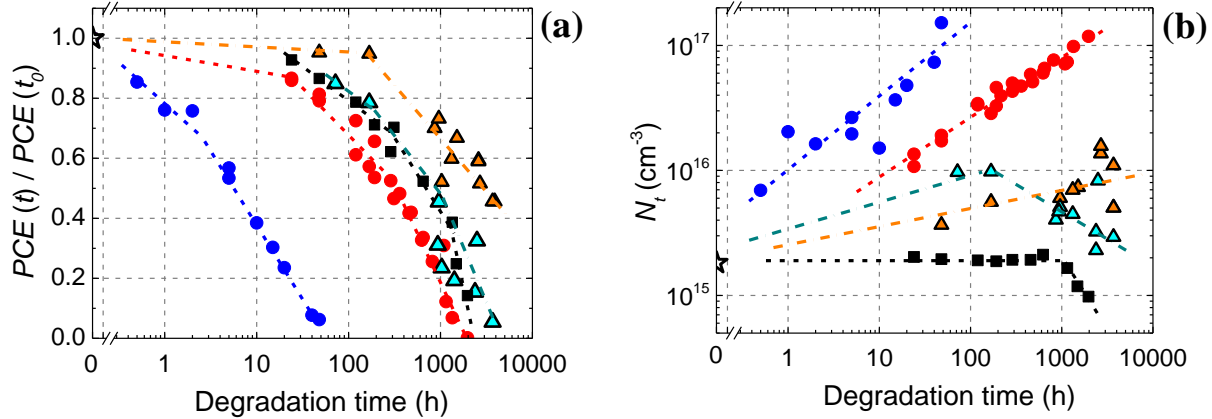


Obr. 3.5 Namerané spektrá EQE degradácie NSC v okolitej atmosfére v tme.



Obr. 3.6 Degradácia PCE vzoriek NSC v okolitej atmosfére v tme s rôznym hmotnostným pomerom P3HT:PCBM: 1:1 (červená), 1,5:1 (čierna) a 2:1 (modrá).

Na rozlíšenie pôvodu defektov sme degradáciu NSC v okolitej atmosfére skúmali pri rôznych hmotnostných pomeroch P3HT:PCBM. Porovnanie degradácie PCE s hmotnostnými pomermi 1:1, 1,5:1 a 2:1 je na **Obr. 3.6**. Z porovnania výšok signálu je zrejmé, že pozorované defektné stavy majú pôvod v P3HT.



Obr. 3.7 (a) Časový vývoj PCE pri: degradácii NSC v okolitej atmosfére (červené krúžky), degradácii ALDBE v okolitej atmosfére (oranžové trojuholníky), degradácii NSC vo vlhkej atmosfére (modré krúžky), degradácii ALDBE vo vlhkej atmosfére (tyrkysové trojuholníky), a intrinzičkej degradácii (čierné štvorce). (b) Časový vývoj koncentrácie defektných stavov s emisnou rýchlosťou okolo 100 ms^{-1} pre tie isté spôsoby degradácie ako na **Obr. 3.7** (a).

Porovnanie jednotlivých degradácií v okolitom a vlhkom vzduchu je na **Obr. 3.7** (a). Degradácia NSC vo vlhkom vzduchu prebiehala približne 50-krát rýchlejšie ako degradácia NSC v okolitej atmosfére. Degradácia ALDBE vo vlhkom vzduchu pritom prebiehala približne len štyrikrát rýchlejšie ako degradácia ALDBE v okolitej atmosfére. Táto skutočnosť naznačuje dominantný vplyv vlhkosti na degradáciu katódy alebo jej rozhrania s aktívnou vrstvou.

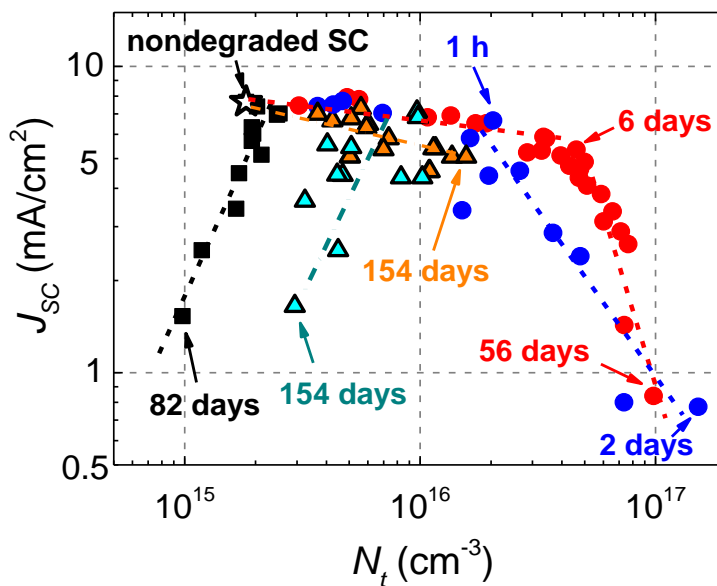
Časový vývoj koncentrácie defektných stavov s emisnou rýchlosťou okolo 100 ms^{-1} pre tieto jednotlivé degradácie je zobrazený na **Obr. 3.7** (b). Najrýchlejší nárast týchto stavov bol v prípade degradácií NSC vo vlhkej atmosfére, zatiaľ, čo najpomalší nárast bol pre degradáciu ALDBE v okolitej atmosfére. Zaujímavým javom bol pokles koncentrácie stavov po 5 dňoch degradácie ALDBE vo vlhkej atmosfére, čo naznačuje morfológické zmeny, podobne ako v prípade intrinzičkej degradácie. Degradácia PCE bola vo všetkých prípadoch ovplyvnená hlavne poklesom J_{SC} . Na zistenie vplyvu pozorovaných defektných stavov na degradáciu sme preto korelovali J_{SC} s koncentráciou defektných stavov v logaritmickú škálu (**Obr. 3.8**). Lineárne oblasti v týchto koreláciách naznačujú prítomnosť určitých degradačných procesov. Smernica n zodpovedajúca jednotlivým lineárnym oblastiam predstavuje vo vzťahu J_{SC} a koncentrácie defektných stavov N_t exponent podľa vzťahu (3.7),

$$J_{SC} \propto N_t^n. \quad (3.7)$$

Získané korelácie (**Obr. 3.8**) naznačujú prítomnosť dvoch štádií degradácie NSC v okolitej atmosfére. Smernica korelácie prvého štádia tejto degradácie bola $n = -0,13$. Táto hodnota zodpovedá zisteniu autorov Guerrero et al. [19] ktorí našli koreláciu medzi J_{SC} a koncentráciou kyslíkových defektných stavov so smernicou $n = -0,14$. V prípade degradácie ALDBE korelácie vykazuje len jednu lineárnu závislosť so smernicou $n = -0,17$. Strmší sklon korelácie pre túto degradáciu naznačuje, že kyslíkové stavy v objeme aktívnej vrstvy majú výraznejší dopad na pokles J_{SC} v porovnaní s defektnými stavmi na rozhraní katódy s aktívnou vrstvou pri rovnakej koncentrácii. Smernica korelácie druhého štádia degradácie NSC v okolitej atmosfére, ktoré začína po 6 dňoch degradácie, mala oveľa strmší sklon so smernicou $n = -2,16$. Nakoľko druhé štádium nebolo zaznamenané pre degradáciu ALDBE, možno toto degradačné štádium pripísať oxidácii alebo korózii katódy [26, 41].

Ako vidieť z korelácie na **Obr. 3.8**, prvá fáza degradácie NSC v okolitej i vlhkej atmosfére majú spoločný priebeh. Rozdiely v druhej fáze degradácie naznačujú, že pre degradáciu NSC vo vlhkom vzduchu sa začína prejavovať dominantný degradačný proces s inou povahou ako pre degradáciu NSC v okolitej atmosfére. V tejto súvislosti sa popri oxidácii katódy tiež spomína aj korózia a delaminácia katódy [42, 43]. Vzhľadom na nízky ionizačný potenciál vápnika predpokladáme, že hlavnou príčinou tejto degradácie bola korózia vápnikovej vrstvy.

Sklon degradácie ALDBE vo vlhkom vzduchu je podobný korelácií intrinzickej degradácie, čo naznačuje, že táto degradácia je pravdepodobne určená morfológickými zmenami aktívnej vrstvy.

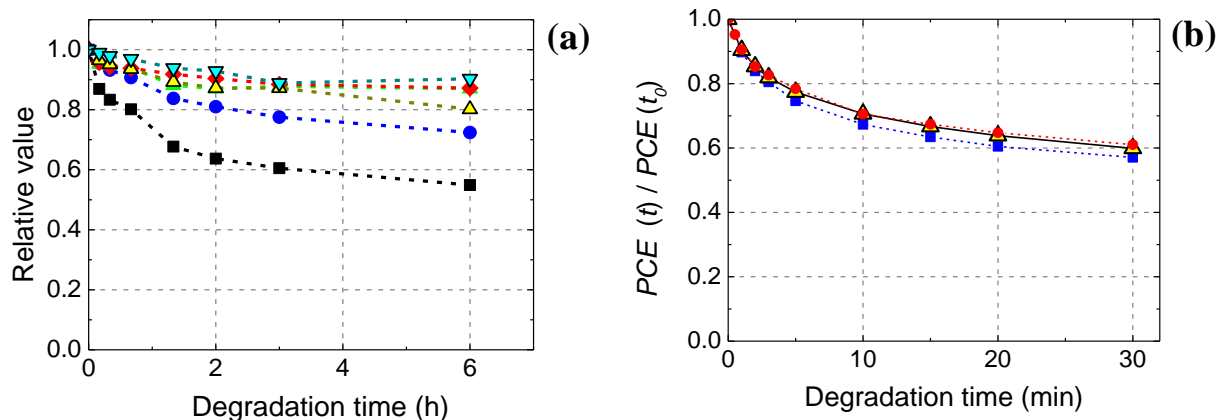


Obr. 3.8 Korelácie J_{SC} s koncentráciou defektných stavov (s emisnou rýchlosťou 100 ms^{-1}) pre jednotlivé degradácie: degradácia NSC v okolitej atmosfére (červené krúžky), degradácia ALDBE v okolitej atmosfére (oranžové trojuholníky), degradácia NSC vo vlhkej atmosfére (modré krúžky), degradácia ALDBE vo vlhkej atmosfére (tyrkysové trojuholníky) a intrinická degradácia (čierne štvorce).

3.5. FOTODEGRADÁCIA A FOTOOXIDÁCIA

Fotodegradácia

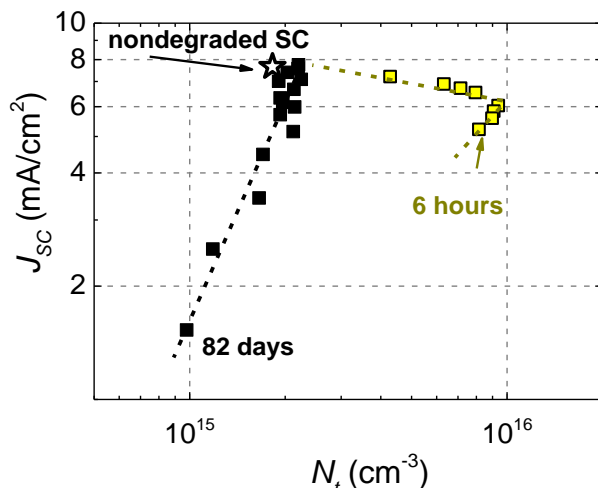
Okrem degradácie OSC v rôznych prostrediach v tme, skúmali sme aj fotodegradáciu ESC pri štandardnom osvetlení (AM 1,5G, 1000 W/m²). Časový vývoj jednotlivých parametrov je znázornený na **Obr. 3.9** (a).



Obr. 3.9 (a) Časový vývoj elektrických parametrov pre fotodegradáciu ESC: PCE (čierné štvorce s červenými chybovými úsečkami), J_{SC} (modré krúžky), FF (zelené trojuholníky), V_{OC} (červené kosoštvorce), G_{max} (žlté trojuholníky) a P_{dis} (tyrkysové prevrátené trojuholníky). (b) Časový vývoj PCE pri fotodegradácii ESC: bez predpätia (žlté trojuholníky), s konštantným prúdom 40 mA/m² v prednom smere (modré štvorčky) a so záverným predpätím -1 V (červené krúžky).

Fotodegradácia ESC bola sprevádzaná výrazným poklesom PCE počas prvej hodiny degradácie a oveľa pomalším poklesom PCE v ďalšej fáze degradácie. Podobne ako u skôr spomínaných degradácií v tme, degradácia PCE bola ovplyvnená najmä poklesom J_{SC} . Aby sme zistili, do akej miery prispieva rekombinácia generovaných excitónov k poklesu PCE , fotodegradáciu ESC sme merali pri rôznych predpätiach. Nameraný vývoj PCE v týchto prípadoch je znázornený na **Obr. 3.9** (b). Fotodegradácia prebiehala najpomalšie pri závernom predpätí, pričom pri pretekajúcom prúde v prednom smere prebiehala najrýchlejšie. Tento jemný rozdiel degradácií možno vysvetliť skutočnosťou, že záverné predpätie uľahčuje extrakciu náboja a znižuje rýchlosť rekombinácie v aktívnej vrstve, z ktorej uvoľnená energia môže prispievať k degradácii.

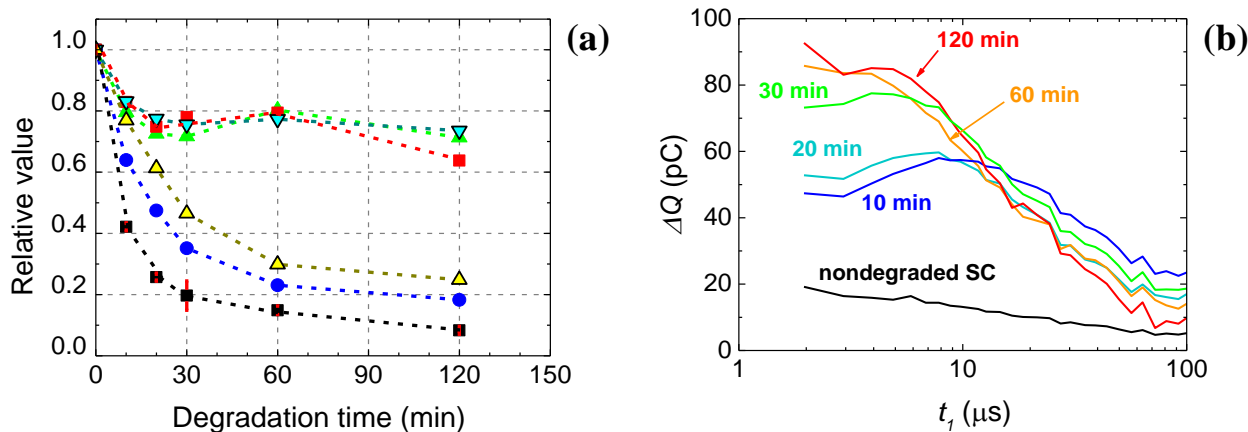
Porovnanie korelácie J_{SC} s koncentráciou defektných stavov s emisnou rýchlosťou 100 ms⁻¹ pre intrinzičnú degradáciu a fotodegradáciu je znázornené na **Obr. 3.10**. Korelácia pre fotodegradáciu ESC indikuje prítomnosť dvoch štádií. Sklon smernice prvého štádia zodpovedá sklonu smernice pre koreláciu prvého štádia degradácie NSC v okolitej atmosfére. Avšak, sklon smernice druhého štádia fotodegradácie je podobný intrinzičnej degradácii. Na základe tohto faktu sa možno domnievať, že prvé štádium fotodegradácie bolo určené chemickými reakciami s nečistotami (napr. kyslíkom) v aktívnej vrstve, pričom druhá fáza najskôr súvisí s morfológickými zmenami v dôsledku zvýšenej teploty.



Obr. 3.10 Korelácie J_{SC} s koncentráciou defektných stavov (s emisnou rýchlosťou 100 ms^{-1}): fotodegradácie ESC (žlté štvorce) a intrinzickej degradácie (čierne štvorce).

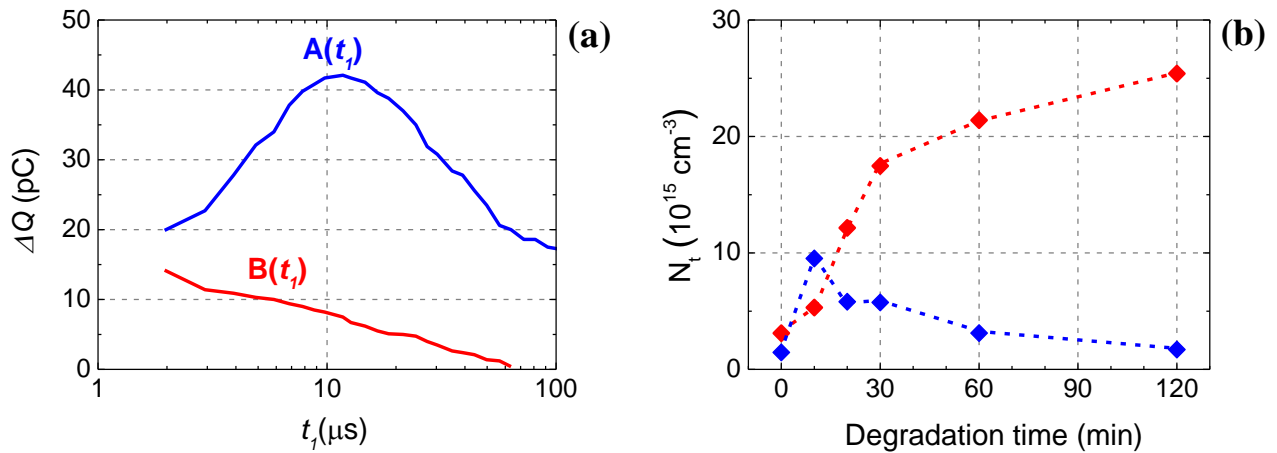
Fotooxidácia

Fotooxidáciu ALDBE sme uskutočnili ožiareníím aktívnej vrstvy v solárnom simulátore v okolitej atmosfére pred naparením katódy. Degradácia elektrických parametrov pri fotooxidácii ALDBE je znázornená na **Obr. 3.11** (a). Aj táto degradácia bola určovaná predovšetkým poklesom J_{SC} najmä v dôsledku degradácie G_{max} . Parametre sa ustálili po 20 min fotooxidácie a po 60 min klesali už len veľmi pozvoľne. Pokles G_{max} môže mať pôvod buď v poklese generácie, alebo náraste rekombinácie excitónov.



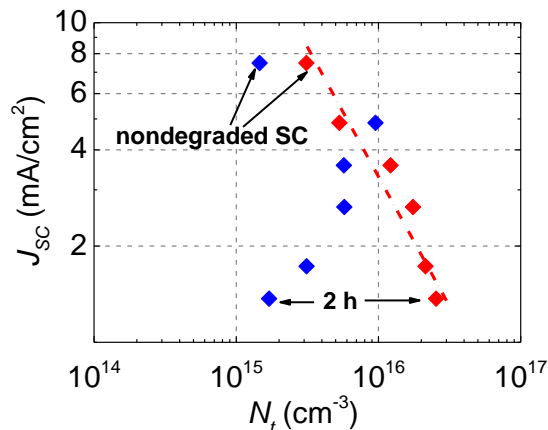
Obr. 3.11 (a) Časový vývoj elektrických parametroch pri fotooxidácii vzoriek ALDBE: PCE (čierne štvorce s červenými chybovými úsečkami), J_{SC} (modré krúžky), FF (zelené trojuholníky), V_{OC} (červené kosoštvorce), G_{max} (žlté trojuholníky) a P_{dis} (tyrkysové prevrätané trojuholníky). Parametre nedegradovanej vzorky: $PCE = 2,5 \%$, $J_{SC} = 7,5 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 56 \%$, $V_{OC} = 572 \text{ mV}$, $G_{max} = 4,4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $P_{dis} = 97 \%$. (b) Vývoj izotermálnych spektier Q-DLTS pri fotooxidácii ALDBE.

Časový vývoj izotermálnych spektier Q-DLTS vidieť na **Obr. 3.11** (b). Tieto spektrá naznačujú prítomnosť dvoch typov defektných stavov. Pík hlbších stavov (s vyšším t_I) spočiatku narastal a ustálil sa po 10 min degradácie. Nárast chvostu spektra Q-DLTS pri nižšom t_I naznačuje nárast plytších stavov. Tieto stavy narastali monotónne počas celej sledovanej doby degradácie. Aby sme zistili koncentráciu týchto stavov, namerané izotermálne spektrá Q-DLTS sme fitovali pomocou lineárnej kombinácie základných funkcií zobrazených na **Obr. 3.12** (a) [44]. Základnú funkciu pre hlbšie stavy $A(t_I)$ sme určili z rozdielu po sebe nasledujúcich izotermálnych spektier na **Obr. 3.11** (b) pre prvých 10 min degradácie. Základnú funkciu pre plytšie stavy $B(t_I)$ sme získali spriemerovaním izotermálnych spektier nedegradovaných OSC. Vypočítaný časový vývoj koncentrácie plytších a hlbších stavov je uvedený na **Obr. 3.12** (b).



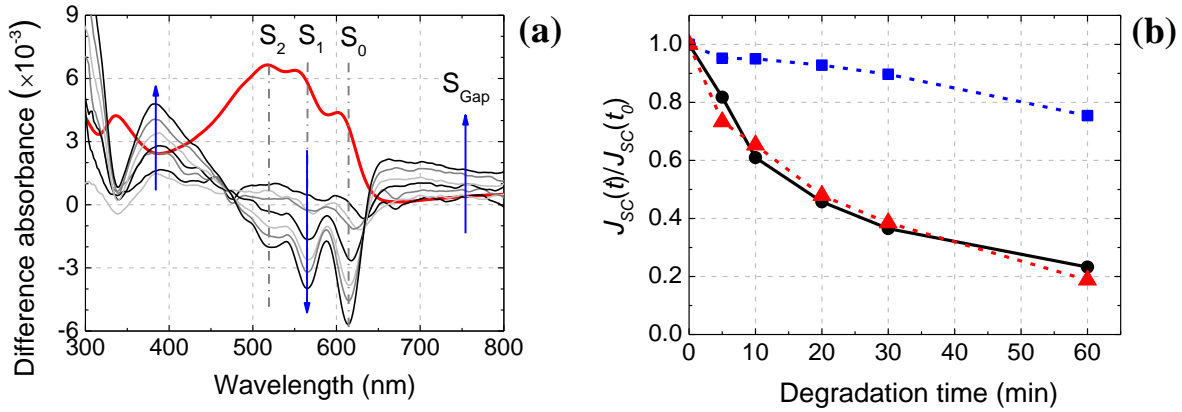
Obr. 3.12 (a) Základné funkcie $A(t_I)$ a $B(t_I)$ pre fitovanie izotermálnych spektier Q-DLTS, (b) časový vývoj koncentrácie plytších (červenou) a hlbších (modrou) defektných stavov pri fotooxidácii ALDBE.

Korelácia J_{SC} s koncentráciou hlbších a plytších stavov je znázornená na **Obr. 3.13**. Pre koreláciu plytších stavov sú všetky body usporiadané pozdĺž priamky, čo jasne naznačuje dominantný vplyv plytších defektných stavov na degradáciu J_{SC} .



Obr. 3.13 Korelácia J_{SC} s koncentráciou plytších (červené symboly) a hlbších (modré symboly) defektných stavov pre fotooxidáciu ALDBE.

Na rozlíšenie vplyvu poklesu generácie excitónov a nárastu ich rekombinácie na degradáciu J_{SC} sme merali diferenčné absorpčné spektrá aktívnej vrstvy [45]. Diferenčné absorpčné spektrá fotooxidovanej aktívnej vrstvy v rôznych expozičných časoch sú na **Obr. 3.14** (a).



Obr. 3.14 (a) Diferenčné absorpčné spektrá fotooxidovanej aktívnej vrstvy P3HT:PCBM merané po expozičných časoch: 5, 10, 20, 30, 40, 50 a 60 min. Smer zmeny spektier je znázornený modrými šípkami. Na porovnanie diferenciálnych zmien je červenou čiarou zobrazené absorpčné spektrum nedegradovanej vrstvy, zmenšené faktorom 100. Symboly S_0 , S_1 , S_2 označujú polohy jednotlivých excitónových pík. S_{Gap} označuje integrálnu absorbanciu v intervale 640-800 nm, ktorá zodpovedá stavom v zakázanom páse. (b) Časový vývoj relatívnej J_{SC} : nameraná závislosť (čierne krúžky), simulovaný vývoj pre vplyv poklesu generácie excitónov (modré štvorce), simulovaný vývoj pre vplyv nárastu rekombinácie excitónov (červené trojuholníky).

Ak by bol pokles J_{SC} spôsobený len poklesom generácie excitónov, vývoj J_{SC} by mal závisieť od vývoja absorbancie A aktívnej vrstvy podľa vzťahu (3.8) [46],

$$J_{SC} \sim [1 - \exp(-A)]. \quad (3.8)$$

Táto rovnica predpokladá konštantnú mieru rekombinácie excitónov, zanedbateľný odraz fotónov a zanedbateľnú zmenu tvaru absorpčného spektra. Ako vidieť na **Obr. 3.14** (b), degradácia J_{SC} by v tomto prípade prebiehala oveľa pomalšie, čo naznačuje, že pokles generácie excitónov nehrá hlavnú rolu v degradácii OSC indukovanej fotooxidáciou aktívnej vrstvy.

V prípade, že pokles J_{SC} je dôsledkom nárastu rekombinácie excitónov, platí vzťah (3.9) [47], kde α je absorpčný koeficient aktívnej vrstvy, J_{SC0} je hodnota J_{SC} pred degradáciou a n , k sú konštanty,

$$J_{SC} = J_{SC0} \exp(-k|\alpha|^n). \quad (3.9)$$

Parameter k pritom zohľadňuje účinný prierez záchytu excitónu a parameter n morfológické zmeny v aktívnej vrstve a zmenu difúznej dĺžky excitónov. Za α sme dosadili hodnotu S_{Gap} , ktorá je priamo úmerná koncentrácii defektov. Z **Obr. 3.14** (b) je zrejmé, že skutočný vývoj J_{SC} možno charakterizovať týmto vzťahom. Na základe týchto výsledkov možno predpokladať, že pokles účinnosti OSC má pôvod vo zvýšení rekombinácie excitónov v súvislosti s nárastom plyšších defektných stavov okolo 60 meV nad hladinou HOMO polovodiča P3HT. Aktivačná energia týchto stavov bola určená zo série izotermálnych skenov meraných pri teplotách 120-200 K.

4. ZHRNUTIE

Zámerom dizertačnej práce bolo zistiť vplyv rôznych degradačných faktorov na tvorbu defektných stavov a degradáciu OSC. Úlohu defektov sme skúmali na vzorkách OSC vystavených rôznym degradačným vplyvom: kyslíku, vlhkosti, slnečnému žiareniu ako aj vplyvom intrinzičkej degradácie.

Optimalizáciou procesov prípravy OSC na báze zmesi P3HT:PCBM sme pre referenčný laboratórny OSC dosiahli reprodukovateľnú účinnosť okolo 3 %. Táto účinnosť bola dosiahnutá pre hmotnostný pomer 1,5:1 (P3HT:PCBM) a hrúbku aktívnej vrstvy 120 nm. Vznik defektných stavov v OSC sme vyšetrovali pomocou izotermálnej Q-DLTS. Všetky externé degradačné faktory viedli k nárastu defektných stavov s emisnou rýchlosťou okolo 100 ms^{-1} . Defektné stavy boli zistené aj pri nedegradovanom OSC. Koncentráciu defektných stavov sme korelovali so základnými parametrami OSC. Z korelácie s J_{SC} sme zistili 3 typy dominantných degradačných procesov: 1. tvorbu defektných stavov v aktívnej vrstve, 2. degradáciu rozhrania aktívnej vrstvy s katódou a 3. segregáciu P3HT a PCBM fáz.

Degradácia neenkapsulovaných článkov v okolitej atmosfére a vlhkom vzduchu prebiehala v dvoch fázach. Prvá fáza je určená tvorbou defektných stavov v dôsledku difúzie molekúl kyslíka a vody do aktívnej vrstvy. V druhej fáze dominuje degradácia katódového rozhrania, ktorá je výraznejšia pre články degradované vo vlhkom vzduchu. Pozorované defektné stavy sa v neenkapsulovaných článkoch zväčša nachádzajú na katódovom rozhraní, pričom zachytávajú náboj z HOMO hladín P3HT. Podobnú koreláciu pre prvú fázu degradácie sme zistili aj pre články s degradovanou aktívnou vrstvou pred naparením katódy, avšak súvisiace degradačné procesy prebiehali pomalšie. Tieto výsledky poukazujú na to, že k degradácii OSC výraznou mierou prispieva degradácia rozhrania medzi aktívnou vrstvou a katódou.

Fotodegradácia enkapsulovaných článkov bola sprevádzaná náhlym poklesom účinnosti a nárastom defektných stavov. Tento jav možno pripísať fotoindukovanej chemickej reakcii nečistôt v aktívnej vrstve (napr. molekúl kyslíka) s organickým polovodičom. V ďalšej fáze degradácie účinnosť klesala oveľa pomalšie. Sledovaný pokles defektných stavov v tomto štádiu degradácie je pravdepodobne dôsledkom tepelne indukovanej segregácie fáz.

U fotooxidácie slnečných článkov sme zistili dva typy defektných stavov. Hlbšie stavy s aktivačnou energiou okolo 200 meV prevládali počas prvých 10 minút fotooxidácie, avšak v neskoršej fáze degradácie zanikli. Plytšie stavy s energiou okolo 60 meV monotónne narastali počas celej sledovanej doby degradácie. Z korelácií týchto stavov s J_{SC} vyplýva, že pokles J_{SC} súvisí s plytšími stavmi. Analýza absorpčných spektier potvrdila, že pokles J_{SC} je určený dominantne rekombináciou excitónov, pričom pokles generácie excitónov ovplyvňuje degradáciu J_{SC} v oveľa menšej miere.

V prípade intrinzičkej degradácie sme zaznamenali pokles J_{SC} sprevádzaný poklesom koncentrácie defektných stavov, čo naznačuje vznik štruktúrnych zmien heteroprieochodu alebo prítomnosť defektných stavov s emisnou rýchlosťou mimo rozsahu použitého spektrometra.

Nadobudnuté výsledky priniesli cenné poznatky o vplyve rôznych degradačných faktorov na tvorbu elektricky aktívnych defektných stavov, ako aj o vplyve týchto stavov na elektrické parametre slnečných článkov. Výsledky tejto dizertačnej práce predstavujú príspevok k pochopeniu degradačných mechanizmov OSC a k zvýšeniu stability OSC, ktorá je v súčasnosti hlavným problémom väčšieho využívania slnečných článkov na báze organických polovodičov.

5. SUMMARY

The aim of this dissertation was to find out the impact of various degradation agents on defect state generation and degradation in OSCs. We studied the role of defect states on OSC samples exposed to: oxygen, humidity, solar radiation as well as the role of the intrinsic degradation.

We obtained the reproducible *PCE* of 3 % of referential OSC based on the P3HT:PCBM active layer by optimization of OSC fabrication processes. This value was achieved for the P3HT:PCBM weight ratio of 1.5:1 and the active layer thickness of 120 nm. We investigated the presence of defect states in OSCs with the isothermal Q-DLTS method. All the external degradation factors led to the increase of defect state concentration with the emission rate of about 100 ms^{-1} . Defect states were found even in nondegraded OSCs. The concentration of defect states was correlated with the basic OSC parameters. The obtained J_{SC} correlation implies the 3 types of dominant degradation processes: 1. The generation of defect states in the active layer, 2. the degradation of cathode-organic interface, 3. the segregation of P3HT and PCBM phases.

The degradation of nonencapsulated samples took place in two stages in ambient and humid atmosphere. The first stage was determined by the defect state generation due to oxygen and water diffusion into the active layer. The second stage is mostly related to the cathode-organic interface, which is more pronounced at the degradation in humid air. These states are mostly located at cathode-organic interface in nonencapsulated OSCs, where the charge is captured by states located above HOMO of P3HT. A similar correlation was obtained for the first degradation stage of OSCs with the active layer degraded before the cathode evaporation, albeit the degradation processes were much slower. These results suggest a significant impact of the cathode-organic interface on the OSC degradation.

The photodegradation of encapsulated OSCs was accompanied by the sudden *PCE* decrease and the increase of defect states. This can be ascribed to the photoinduced chemical reaction of impurities (e.g. oxygen molecules) with organic semiconductor. The *PCE* degradation proceeded much slower in the next degradation stage. The observed drop of defect states is probably caused by temperature-induced phase segregation.

We found two types of defect states induced by photo-oxidation of the active layer. The deeper states with the activation energy of about 200 meV dominated during the first 10 minutes of the photo-oxidation, but these states diminished in the following degradation stage. The shallower states with the activation energy of 60 meV increased monotonously during the whole observed degradation period. The correlations of J_{SC} with both types of states imply that the J_{SC} degradation is related to the shallower states. Absorbance spectra analysis confirmed that the J_{SC} decrease is related to the exciton recombination, whilst the impact of the exciton generation decrease is much less significant.

The intrinsic degradation was accompanied by simultaneous decrease of both the J_{SC} and the defect state concentration. This indicates the generation of morphological changes of heterojunction or the presence of defect states with emission rate beyond the spectrometer range.

The obtained results offer valuable knowledge about the impact of various degradation agents on the generation of defect states and about the influence of these states on OSC electrical parameters. This dissertation represents a contribution to the understanding of degradation mechanisms as well as to the stability improvement of OSC, which is the main problem of large-scale OSC production.

6. POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] HEGEDUS, S., and LUQUE, A. *Achievements and Challenges of Solar Electricity from Photovoltaics: Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Second Edition*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2011, pp. 1-1132.
- [2] WRIGHT, M., and UDDIN, A. *Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, vol. 107, pp. 87-111.
- [3] CHANDRASEKARAN, J. *Hybrid solar cell based on blending of organic and inorganic materials - An overview*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, vol. 15, pp. 1228-1238.
- [4] GRÄTZEL, M. *Dye-sensitized solar cells*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2003, vol. 4, pp.145-153.
- [5] BRABEC, C., DYAKONOV, V., PARISI, J., and SARICIFTCI N. *Organic Photovoltaics*. *Material Sciences*, 2013, vol. 60, Springer, pp. 1-295.
- [6] SUN, S., and O'NEILL, H. *Sunlight Energy Conversion Via Organics: Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Second Edition*. John Wiley and Sons, 2010, vol. 16, pp. 1-1162.
- [7] POLMAN, A. et al. *Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges*. *Science*, 2016, vol. 352, pp. 307-318.
- [8] CAO H. et al. *Recent progress in degradation and stabilization of organic solar cells*. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 264, pp. 168-183.
- [9] BOLOGNESI, M. *Organic bulk-heterojunction photovoltaic devices materials, device architectures and interfacial processes*. (dissertation thesis) Universitat Rovira i Virgili, 2013, pp. 1-118.
- [10] CARR, J. A., and CHAUDHARY, S. *The identification, characterization and mitigation of defect states in organic photovoltaic devices: a review and outlook*. *Energy and Environmental Science*, 2013, vol. 6, pp. 3414-3438.
- [11] NAYAK, P.K. et al. *Photovoltaic efficiency limits and material disorder*. *Energy and Environmental Science*, 2012, vol. 5, pp. 6022-6039.
- [12] GROSSIORD, N., KROON, J.M., ANDRIESSEN, R., and BLOM, P.W.M. *Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices*. *Organic Electronics*. *Organic Electronics*, 2012, vol. 13, pp. 432-456.
- [13] GUERRERO, A. et al. *Nanoscale mapping by electron energy-loss spectroscopy reveals evolution of organic solar cell contact selectivity*. *Organic Electronics*, 2015, vol. 16, pp. 227-223
- [14] BERTHO, S. et al. *Effect of temperature on the morphological and photovoltaic stability of bulk heterojunction polymer:fullerene solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, vol. 92, pp. 753-760.
- [15] SACHS-QUINTANA, I.T. et al. *Electron Barrier Formation at the Organic-Back Contact Interface is the First Step in Thermal Degradation of Polymer Solar Cells*. *Advanced Functional Materials*, 2014, vol. 24, pp. 3978-3985.
- [16] GUERRERO, A. et al. *Shelf Life Degradation of Bulk Heterojunction Solar*. *Advanced Energy Materials*, 2014, vol. 4, pp. 1401997.
- [17] ECKER, B., POSDORFER, J., and VON HAUFF, E. *Influence of hole extraction efficiency on the performance and stability of organic solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, vol. 116, pp. 176-181.

- [18] KAWANO, K., and ADACHI, C. *Evaluating carrier accumulation in degraded bulk heterojunction organic solar cells by a thermally stimulated current technique*. *Advanced Functional Materials*, 2009, vol. 19, pp. 3934–3940.
- [19] GUERRERO, A. et al. *Oxygen doping-induced photogeneration loss in P3HT:PCBM solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, vol. 100, pp. 185-191.
- [20] DESCHLER, F. A. *How molecular doping affects the charge separation process in polymer-fullerene blends*. (dissertation thesis) Ludwig Maximilians Universität, München, 2012, pp. 1-142.
- [21] SAI, N., LEUNG, K., ZADOR, J., and HENKELMAN, G. *First principles study of photo-oxidation degradation mechanisms in P3HT for organic solar cells*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, vol.16, pp. 8092-8099.
- [22] HINTZ, H., EGELHAAF, H. J., PEISERT, H., and CHASSÉ, T. *Photo-oxidation and ozonization of poly(3-hexylthiophene) thin films as studied by UV/VIS and photoelectron spectroscopy*. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, vol. 95, pp. 818-825.
- [23] PACI, B. et al. *Enhancement of photo/thermal stability of organic bulk heterojunction photovoltaic devices via gold nanoparticles doping of the active layer*. *Nanoscale*, 2012, vol. 4, pp. 7452-7459.
- [24] VOROSHAZI, E. et al. *Long-term operational lifetime and degradation analysis of P3HT:PCBM photovoltaic cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, vol. 95, pp. 1303-1307.
- [25] SEEMANN, A. et al. *Reversible and irreversible degradation of organic solar cell performance by oxygen*. *Solar Energy*, 2011, vol. 85, pp.1238-1249.
- [26] GLEN, T.S. et al. *Dependence on Material Choice of Degradation of Organic Solar Cells Following Exposure to Humid Air*. *Polymer Physics*, 2015, vol. 54, pp. 216-224.
- [27] WANG, X. et al. *Degradation mechanisms in organic solar cells: Localized moisture encroachment and cathode reaction*. *Solar Energy materials and Solar Cells*, 2012, vol. 104, pp. 1-6.
- [28] JORGENSEN, M., NORRMANN, K., and KREBS F. C. *Stability/degradation of polymer solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, vol. 92, pp. 686-714.
- [29] RIVATON, A. et al. *Light-induced degradation of the active layer of polymer-based solar cells*. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, vol. 95, pp. 278-284.
- [30] DUPUIS, A., CHUNG, P. W. W., RIVATON, A., and GARDETTE J. L. *Influence of the microstructure on the photooxidative degradation of poly(3-hexylthiophene)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, vol. 97, pp. 366-374.
- [31] KHELIFI, S. et al. *Effect of light induced degradation on electrical transport and charge extraction in polythiophene:fullerene (P3HT:PCBM) solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, vol. 120, pp. 244-252.
- [32] STREET, R.A., and DAVIES D.M. *Kinetics of light induced defect creation in organic solar cells*. *Applied Physics Letters*, 2013, vol. 102, pp. 043305-1-043305-3.
- [33] MANCEAU, M., RIVATON, A., and GARDETTE, J.L. *Involvement of Singlet Oxygen in the Solid-State Photochemistry of P3HT*. *Macromolecular Rapid Communications*, 2008, vol. 29, pp. 1823-1827.
- [34] CHEN, F. C. *Morphological study of P3HT:PCBM blend films prepared through solvent annealing for solar cell applications*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, vol. 94, pp. 2426-2430.
- [35] WU, J. L. et al. *Surface plasmonic effects of metallic nanoparticles on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells*. *ACS Nano*, 2011, vol. 5, pp. 959-967.

- [36] THURZO, I., ZAHN, D.R., and DUA, A.K. *Violation of the rate-window concept in the charge deep-level transient spectroscopy using second-order filtering*. Semiconductor Science and Technology, 2002, vol. 17, pp. 461–464.
- [37] FONASH, S. J. *Solar Cells Device Physics, Second Edition*. Elsevier Academic Press, 2010, pp. 1-353.
- [38] NAGLE, T. J. *Quantum efficiency as a device-physics interpretation tool for thin-film solar cells*. (dissertation thesis) Colorado state university, 2007, pp. 1-102.
- [39] SHENG, S. L. *Semiconductor Physical Electronics*. Springer, 2006, pp. 1-697.
- [40] LEE, J., JADHAV, P., and BALDO, M. A. *High efficiency organic multilayer photodetectors based on singlet exciton fission*. Applied Physics Letters, 2009, vol. 95, pp. 033301/1-033301/3.
- [41] HAN, D., and YOO, S. *The stability of normal vs. inverted organic solar cells under highly damp conditions: Comparison with the same interfacial layers*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, vol. 128, pp. 41-47.
- [42] OURAHMOUN, O., and BELKAID, M.S. *Dependence of the characteristics of organic solar cells on cathode polymer interface*. Revue des Energies Renouvelables, 2010, vol. 13, pp. 583-590.
- [43] VERPLOEGEN, E. et al. *Effects of Thermal Annealing Upon the Morphology of Polymer-Fullerene Blends*. Advanced Functional Materials, 2014, vol. 20, pp. 3519-3529.
- [44] KAISER, M., NÁDAŽDY, V., ŠIFFALOVÍČ, P., IVANČO, J., and MAJKOVÁ, E. *Correlation between electrical parameters and defect states of polythiophene:fullerene based solar cell*. Thin Solid Films, 2016, (in press) DOI: 10.1016/j.tsf.2016.02.001.
- [45] MÜLLEROVÁ, J., KAISER, M., NÁDAŽDY, V., ŠIFFALOVÍČ, P., and MAJKOVÁ, E., *Optical absorption study of P3HT:PCBM blend photo-oxidation for bulk heterojunction solar cells*. Solar Energy, 2016, vol. 134, pp. 294-301.
- [46] TOUŠEK, J. et al. *Exciton diffusion length in some thermocleavable polythiophenes by the surface photovoltage method*. Synthetic Metals, 2012, vol. 161, pp. 2727-2731.
- [47] ADAME, F.D. et al. *Excitations in one-dimensional lattices with traps: Exact results and simulations*. Physical Letters A, 1997, vol. 227, pp. 381-386.

7. PUBLIKÁCIE PREDKLADATEĽA

Publikácie v karentovaných časopisoch:

1. MÜLLEROVÁ, J., KAISER, M., NÁDAŽDY, V., ŠIFFALOVÍČ, P., and MAJKOVÁ, E. *Optical absorption study of P3HT:PCBM blend photo-oxidation for bulk heterojunction solar cells.* Solar Energy, 2016, vol. 134, pp. 294-301.
2. KAISER, M., NÁDAŽDY, V., ŠIFFALOVÍČ, P., IVANČO, J., and MAJKOVÁ, E. *Correlation between electrical parameters and defect states of polythiophene:fullerene based solar cell.* Thin Solid Films, 2016, (in press) DOI: 10.1016/j.tsf.2016.02.001.
3. GMUCOVÁ, K., NÁDAŽDY, V., SCHAUER, F., KAISER, M., and MAJKOVÁ, E. *Electrochemical spectroscopic methods for the fine band gap electronic structure mapping in organic semiconductors.* The Journal of Physical Chemistry C, 2015, vol. 119, pp. 15926-15934.
4. VOJTKO, A., JERGEL, M., NÁDAŽDY, V., ŠIFFALOVÍČ, P., KAISER, M., HALAHOVETS, Y., BENKOVIČOVÁ, M., IVANČO, J., MAJKOVÁ, E., EROLA, M.O.A., SUVANTO, S., and PAKKANEN, T.T. *Towards organic solar cells without the hole transporting layer on the plasmon-enhanced ITO electrode.* Physica Status Solidi A, 2015, vol. 212, pp. 867-876.

Príspevky v konferenčných zborníkoch:

5. KAISER, M., and NÁDAŽDY, V. *Influence of the Ambient Atmosphere on the Degradation of P3HT:PCBM Solar Cells.* In *Proceedings of the 21th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter (APCOM 2015).* Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 24-26, 2015. STU v Bratislave, 2015, pp. 333-337.
6. VOJTKO, A., BENKOVIČOVÁ, M., NÁDAŽDY, V., KAISER, M., IVANČO, J., JERGEL, M., ŠIFFALOVÍČ, P., and MAJKOVÁ, E. *Different plasmonic light trapping mechanisms in P3HT:PCBM organic solar cells with incorporated nanoparticles.* In *Proceedings of the 21th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter (APCOM 2015).* Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 24-26, 2015. STU v Bratislave, 2015, pp. 342-345.
7. KAISER, M., and NÁDAŽDY, V. *Influence of Defect States on the Electrical Parameters of P3HT:PCBM Solar Cell.* In *Proceedings of the 20th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter (APCOM 2014).* Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 25-27, 2014. STU v Bratislave, 2014, pp. 263-266.

8. GMUCOVÁ, K., NÁDAŽDY, V., KAISER, M., and TKÁČOVÁ, M. *Electrochemical Characterization of Photovoltaic Thin Films*. In *Proceedings of the 20th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter (APCOM 2014)*. Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 25-27, 2014. STU v Bratislave, 2014, pp. 250-253.

Abstrakty:

9. NÁDAŽDY, V., VÉGSÖ, K., ŠIFFALOVICĎ, P., JERGEL, M., KAISER, M., IVANČO, J., HALAHOVETS, and MAJKOVÁ, E. *Electronic Structure Mapping in Bulk Heterojunctions of Organic Solar Cells with Energy-Resolved Electrochemical Impedance Spectroscopy*. In *ESOS 2015: European Training School and Conference on Organic Photovoltaic Stability. (abstract book)*. Cargèse, France, June 4-12, 2015, p. 42.
10. VOJTKO, A., NÁDAŽDY, V., JERGEL, M., ŠIFFALOVICĎ, P., IVANČO, J., KAISER, M., HALAHOVETS, Y., KOTLÁR, M., and MAJKOVÁ, E. *ITO Electrode Engineering for Plasmonic Organic Solar Cells*. In *NN14: 11th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies. (abstract book)*. Thessaloniki, Greece, July 8-11, 2014, p. 102.

Vedecko-popularizačná literatúra:

11. KAISER, M., and NÁDAŽDY, V. *Pomôžu organické polovodiče fotovoltike?* In *Obzory nových technológií*. Vydavateľstvo Matice slovenskej, 2015, pp. 62-63.
12. KAISER, M., and NÁDAŽDY, V. *Pomôžu organické polovodiče fotovoltike?* In *QUARK*. Centrum vedecko-technických informácií SR, Bratislava, 2013, vol. 11, p. 22.

8. ÚČASŤ NA KONFERENCIÁCH A LETNÝCH ŠKOLÁCH

1. International Summer School on Materials for Energy Conversion (SMEC 2015). 6-11.7.2015, Bukurešť, Rumunsko. *Aktívna účasť na medzinárodnej letnej škole.*
2. The 8th International Conference on Advanced Materials (ROCAM 2015). 7-10.7.2015, Bukurešť, Rumunsko. *Aktívna účasť s prezentáciou v anglickom jazyku.*
3. Applied Physics of Condensed Matter (APCOM 2015). 24-26.6.2015, Štrbské Pleso. *Aktívna účasť s prezentáciou v anglickom jazyku.*
4. European Training School and Conference on Organic Photovoltaic Stability (ESOS 2015). 4-12.6.2015, Cargèse, Francúzsko. *Aktívna účasť na medzinárodnej letnej škole.*
5. Applied Physics of Condensed Matter (APCOM 2014). 25-27.6.2014, Štrbské Pleso. *Aktívna účasť s prezentáciou v anglickom jazyku.*