

СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В.В. Лобанов, М.И. Терebinская, О.В. Филоненко, О.И. Ткачук

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: natbu@ukr.net*

Истощение как имеющихся в наличии, так и разведанных запасов минерального и органического топлива стимулирует развитие солнечной энергетики (солнечной фотовольтаики, СФ), не связанной с загрязнением окружающей среды и нарушением теплового баланса планеты. Развитие СФ шло и идет в направлении увеличения коэффициента полезного действия КПД солнечных элементов (СЭ) при соблюдении требований снижения их стоимости, увеличения срока службы и стабильности работы при изменяющихся внешних условиях, а именно, влажности, облачности, перепадов температуры, давления и т.д.

В обзоре представлена классификация СЭ по поколениям появления, принципу действия и другим показателям, в частности, интенсивности сбора света, составу поглощающего материала, его толщине и т.д. Приведены конкретные варианты СЭ различных типов. Должное внимание уделено способам преодоления фундаментального предела Шокли-Квайссера, а именно, флексоэлектрическому, флексо-фотовольтаическому эффектам, а также процессу синглетного деления – наиболее перспективному методу повышения КПД СЭ.

Рассмотрены основные специальные параметры и характеристики СЭ, экспериментальные способы их определения, а также калибровки искусственных имитаторов солнечного излучения.

Большое внимание в обзоре уделено использованию проводящих полимеров и органо-неорганических материалов в СФ, дана их классификация с упором на преимущества и недостатки по сравнению с кремниевыми СЭ. Осуществлен краткий экскурс в историю появления и развития проводящих полимеров (органических металлов) с освещением методов их восстановления или окисления для увеличения электропроводимости.

Подробно изложены свойства поли(3,4-этилендиокситиофена) (PEDOT) как в изолированном состоянии, так и в комплексе с полистиролсульфоновой кислотой (PSS). Описаны, определенные из квантовомеханических расчетов, микро- и макроскопические свойства межмолекулярного комплекса PEDOT:PSS – наиболее изученного проводящего полимера, играющего важную роль в СФ.

Достаточно полно проанализированы свойства органо-неорганических материалов, которые, по вполне обоснованным прогнозам, позволят в ближайшее время достичь экономических показателей эффективности СЭ, присущих первому поколению. Уточнена схема фотогенерации носителей заряда из донорного и акцепторного материалов. Представлены основные свойства СЭ на основе перовскита, сенсibilизированных красителями, и способы их модификации, направленные на повышение КПД солнечных элементов.

Обзор завершается кратким рассмотрением механизма проводимости в органических металлах с акцентированием внимания на связи между степенью их окисления и формированием поляронов и биполяронов в полимерной цепи сопряжения.

Ключевые слова: *солнечные элементы, солнечная фотовольтаика, предел Шокли-Квейсера, флексоэлектрический эффект, флексо-фотовольтаический эффект, синглетное деление, проводящие полимеры, экситоны, носители тока, донорные материалы, акцепторные материалы, органические металлы, степень окисления, механизм проводимости, поляроны, биполяроны, имитатор солнечного излучения, поли(3,4-этилендиокситиофен, полистирол-сульфоновая кислота, межмолекулярный комплекс PEDOT:PSS*

Введение

Рост энергопотребления – одна из наиболее характерных черт деятельности человечества на современном этапе. До недавнего времени развитие энергетики не встречало принципиальных трудностей, ибо увеличение производства энергии происходило в основном за счет роста добычи полезных ископаемых (природный газ, нефть, уголь, торф, сланцы), для переработки которых в электричество разработаны и построены эффективные тепловые электростанции. На сегодняшнее время более 87 % электроэнергии вырабатывается сжиганием минерального и органического топлива, которое распределено на Земле весьма неравномерно. Однако энергетика уже сегодня сталкивается с истощением своей традиционной сырьевой базы как имеющейся в наличии, так и оцениваемой согласно данным геологической разведки. Одна из причин этого – ограниченность ископаемых энергетических ресурсов. Кроме того, топливо органического происхождения – ценнейшее сырье для интенсивно развивающейся химической промышленности. Сохранять высокие темпы прироста производства электроэнергии путем использования лишь традиционных ископаемых источников энергии становится все труднее.

Атомная энергетика (4 % рынка мировой энергетики) в последнее время также столкнулась со значительными трудностями, связанными, в первую очередь, с необходимостью резкого увеличения затрат на обеспечение безопасности работы ядерных объектов.

Гидроэлектростанции, как и атомные электростанции, имеют жесткую привязку к месту и плотности населения. Наличие тепловых, атомных и гидравлических электростанций подразумевает построение протяженных, громоздких и недостаточно безопасных линий электропередач.

Загрязнение окружающей среды продуктами сгорания и переработки ископаемых источников энергии, главным образом угля и ядерного топлива, является причиной ухудшения экологической обстановки на Земле. Уже при современных масштабах производства энергии возможны необратимые и опасные изменения климата. Подобными обстоятельствами определяется возрастающий интерес к возобновляемым источникам энергии, широкое использование которых в будущем не приведет к нарушению экологического баланса Земли [1 – 3].

Когда речь заходит об энергетике, базирующейся на возобновляемых источниках энергии (альтернативной энергетике), то в первую очередь имеют в виду именно солнечную энергетику. Это не удивительно: интегральный поток солнечного излучения, входящего в атмосферу Земли, составляет величину около $2 \cdot 10^{17}$ Вт. В то время как суммарная установленная мощность всех электростанций мира не превышает $3 \cdot 10^{12}$ Вт, т.е. почти в 100 тысяч раз меньше.

Внимание ученых и специалистов уже давно привлечено к разработке эффективных средств преобразования солнечной энергии в электрическую. Использование этого вида энер-

гии не связано с загрязнением окружающей среды и нарушением теплового баланса планеты. Повышенный интерес к фотоэлектрическому методу преобразования энергии (солнечной фотоэнергетики, иначе солнечной фотовольтаики, – solar photovoltaics) обусловлен реальной возможностью создания стабильных в эксплуатации, дешевых и высокоэффективных солнечных элементов (СЭ). С этих позиций преобразователи солнечной энергии в электрическую имеют как свои преимущества, так и недостатки. К основным преимуществам СЭ следует отнести [3]:

- прямое преобразование солнечной энергии в электричество;
- практическая неограниченность запаса солнечной энергии;
- децентрализованное производство энергии, что позволяет, в большинстве случаев, исключить создание линий высоковольтных электропередач;
- отсутствие вредных выбросов в окружающую среду;
- возможность размещения на различных конструкциях строений (стены, крыши);
- высокая надежность;
- не имеют движущихся частей, что упрощает обслуживание, снижает стоимость и увеличивает срок службы (вероятно, он будет достигать порядка сотни лет – проблема не в самих преобразователях, а в герметизирующих материалах);
- не требуют высокой квалификации обслуживающего персонала;
- пригодны для создания установок практически любой мощности.

Главные недостатки СЭ состоят в:

зависимости уровня вырабатываемой энергии от времени суток и степени освещенности, что требует принятия дополнительных мер для накопления электроэнергии от СЭ и ее последующего использования в темное время суток и в условиях недостаточной освещенности

высокой себестоимости самих СЭ и получаемой с их использованием электроэнергии.

Широкое внедрение солнечной энергетики возможно лишь при существенном снижении стоимости электроэнергии, полученной за счет преобразования энергии солнечного излучения [4, 5]. Для экономической эффективности фотопреобразования с помощью солнечных модулей в наземных условиях необходимы дешевые устройства, обеспечивающие соби́рание света и преобразователи энергии, обладающие высоким коэффициентом полезного действия (КПД).

1. Классификация солнечных элементов

Развитие солнечной энергетики шло и идет в направлении увеличения КПД СЭ, при выполнении требований снижения их стоимости, увеличения срока службы и стабильности работы при изменяющихся внешних условиях, а именно, влажности, облачности, перепадов температуры, давления и т.д.

Классификация СЭ осуществляется по разным признакам, основными из которых считаются по поколениям появления и по принципу действия.

1.1. Классификация СЭ по поколениям появления. Исторически первыми фотоэлектрическими СЭ с эффективностью около 6 % следует считать элементы на основе кристаллического кремния (с-Si) [6], которые на данный момент составляют 90 % коммерческих солнечных элементов с КПД около 20 % [7]. Недостатками их есть высокая стоимость производства, токсичность технологических процессов изготовления и большое количество отходов [7 – 9].

Элементы второго поколения, в основном тонкопленочные [10 – 12], создавались как результат попыток преодоления недостатков СЭ первого поколения. Они могут изготавли-

ваться из аморфного (a-Si), микрокристаллического ($\mu\text{-Si}$) или поликристаллического (poly-Si) кремния, многокомпонентных полупроводников групп $A^{III}B^V$ (GaP, InP, GaAs), $A^{II}B^{VI}$ (CdTe), CIS (CuInS₂ [13], CIGS (Cu(In,Ga)(Se,S)₂ [14] и CZTS (Cu₂ZnSn(S,Se)₄ [15]. СЭ второго поколения устранили ряд проблем солнечных элементов первого поколения, однако, при этом остались ограничения, связанные с высокой токсичностью производства многокомпонентных полупроводников, а также зависимостью эффективности работы от условий окружающей среды. Их КПД, в среднем, составляет 15 %.

Так как солнечные батареи на основе таких СЭ являются гибкими или пластичными тонкими пленками и могут размещаться на неплоских поверхностях, то эти свойства, наряду с другими, привели к бурному развитию солнечных элементов второго поколения с использованием кремния и многокомпонентных полупроводников.

Третьим этапом усовершенствования устройств солнечной фотовольтаики стало создание СЭ на основе органических соединений. При их разработке предпринимались попытки решить проблемы, ограничивающие использование СЭ первого и второго поколений, а именно снизить токсичность производства и количество отходов, материальные и энергетические затраты, увеличить скорость изготовления. Главным в переходе к СЭ третьего поколения было достижение максимальной стабильности работы солнечной батареи в различных погодных условиях.

СЭ третьего поколения – довольно широкий класс элементов на основе проводящих полимеров, в основном органических, пигментов (органических красителей), органо-неорганических полупроводников, квантовых точек. К ним также относятся СЭ на горячих электронах и устройства с разделением солнечного спектра. К последним относятся так называемые каскадные, или многопереходные СЭ, в которых фотоэлектрический материал образован многослойной структурой общей толщины 1 – 5 мкм, содержащей несколько (на практике от 2 до 4) полупроводниковых переходов. Такая структура представляет последовательное соединение оптически тонких СЭ, каждый из которых оптимизирован для определенного узкого спектрального диапазона солнечного излучения. Именно для таких СЭ получены рекордные значения КПД 45 – 46 % [16]. Так как эти СЭ создаются из наиболее высококачественных материалов, то стоимость их достаточно высока, и они используются для электропитания космических аппаратов [3, 11].

Относительно СЭ на основе квантовых точек, проводящих полимеров, красителей, органо-неорганических полупроводников и устройств на горячих электронах, то такие элементы третьего поколения не могут пока конкурировать со своими предшественниками ввиду недостаточной эффективности, короткого срока службы и недостаточной стабильности работы в условиях окружающей среды. Однако развитие СЭ третьего поколения продолжается, и их потенциал далеко не исчерпан.

Все СЭ, за исключением элементов с разделением спектра, имеют фундаментальное ограничение для КПД, которое для земных условий составляет величину порядка 30 %. Это так называемый предел Шокли – Квайссера [7 – 9, 12, 17 – 19] возникающий из-за большого диапазона частот солнечного света, вследствие чего значительная часть его фотонов имеет энергию большую, чем требуется для образования свободных носителей заряда в данном фотоэлектрическом материале, и эта избыточная энергия превращается в кинетическую энергию носителей. Так как любой фотоэлектрический материал обладает конечной проводимостью, то эта энергия переходит в тепло. Преодоление барьера в 30 % для КПД возможно за счет разбиения солнечного спектра на поддиапазоны (последовательно или параллельно) и с применением специальных подходов.

Фундаментальный предел Шокли – Квейссера составляет 33,7% для ячейки с одним *p-n* переходом, 42 % для двухслойной ячейки, 49 % для трёхслойной и 68 % для гипотетической ячейки с бесконечным количеством слоёв.

Чтобы преодолеть этот предел предложено несколько различных способов, например, для повышения электропроводимости используют так называемые горячие носители заряда, появляющиеся в полупроводнике при поглощении света с энергией больше ширины запрещенной зоны, и о которых уже упоминалось выше.

В материалах, в кристаллической структуре которых отсутствует центральная симметрия (например, пьезо- или сегнетоэлектриках), преобразовать дополнительную энергию света в электрический ток также удавалось за счет аномального фотовольтаического эффекта, при котором фотовозбужденные электроны в материале имеют разную подвижность в разных направлениях. Из-за этого при поглощении света электрон смещается вдоль одной из осей кристалла, после чего в результате безызлучательного перехода он спускается на соседний валентный уровень и становится способен вновь поглощать свет, смещаясь дальше. В результате возбуждения такого «тока смещения» материал может поглощать свет с энергией, во много раз превосходящую ширину запрещенной зоны.

Таким образом, за счет аномального фотовольтаического эффекта можно повысить КПД не только сегнетоэлектриков с нарушенной центральной симметрией, но и любых полупроводников, включая, в том числе, самый распространенный в солнечных батареях материал – кремний. Для этого было предложено локально деформировать облучаемую поверхность отдельного полупроводникового кристалла, используя флексоэлектрический эффект, за счет которого градиент механического напряжения приводит к поляризации материала. В эксперименте [20] поверхность кристалла деформировалась с помощью иглки атомного силового микроскопа или специального устройства для микродавливания (*microindentation*) с силой до $15 \mu\text{H}$ (микроНьютонов). Деформируемая область облучалась лазером с длиной волны 405 нм (см. рис. 1).

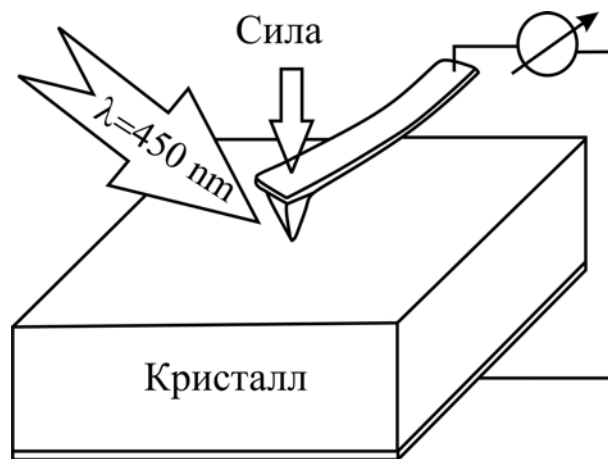


Рис. 1. Схема эксперимента, при котором исследуемый материал одновременно облучается лазером и сдавливается [20].

Предложенный метод был проверен на трех монокристаллах с выраженной центральной симметрией: оксиде титана(IV), титанате стронция и кремнии при освещении деформированного участка короткими лазерными импульсами. Оказалось, что для всех материалов предложенная схема приводит к возбуждению гигантского для этих кристаллов фототока – до нескольких десятков пикоампер при нагрузке $15 \mu\text{H}$. При этом, например, плотность тока увеличивалась примерно на два порядка при повышении силы нажатия от 1 до $15 \mu\text{H}$.

Обнаруженное явление, к которому привели одновременные флексоэлектрический и аномальный фотовольтаический эффекты, было названо флексо-фотовольтаическим эффектом. Авторы работы [20] считают, что его применение может значительно повысить эффективность тех полупроводниковых материалов, которые сейчас используются в СЭ.

Другой способ поднять эффективность фотоэлементов выше теоретического предела – увеличить время жизни горячих носителей заряда. Например, недавно удалось довести время жизни горячих электронов в перовскитных батареях до нескольких наносекунд, что подняло теоретический предел их эффективности с 34 сразу до 66 %.

Теоретическая основа еще одного метода преодоления предела Шокли – Квейссера была заложена еще в 1960-х годах [21], однако реализовать изложенные на бумаге принципы «деления синглетного экситона» практически оказалось нелегко. Основное, невозбужденное состояние молекулы считается синглетным, при поглощении кванта энергии она может перейти в первое возбужденное состояние (триплетное), следующее состояние – снова синглетное, но уже возбужденное. Синглетный экситон – это состояние синглетного молекулярного возбуждения.

Процесс синглетного деления, если его изложить кратко, состоит в следующем. Для органических полупроводниковых материалов, как правило, не используют такие понятия как валентная зона и зона проводимости. Вместо этого материал рассматривается как состоящий из молекул, с присущими им квантованными уровнями электронной энергии и молекулярными орбиталями. Согласно принципа Паули, каждая молекулярная орбиталь может содержать два электрона с противоположными значениями магнитного спинового квантового числа. Когда молекула поглощает падающий фотон с достаточной энергией, то один из электронов с самой высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО, НОМО) переходит на самую низкую вакантную молекулярную орбиталь (НВМО, LUMO). Результирующее состояние – это первое возбужденное синглетное состояние (S_1) (см. рис. 2), которое еще называется спин-синглетным состоянием, потому, что оба электрона располагаются по одному на НВМО и ВЗМО. Они все еще имеют противоположные значения магнитного квантового числа.

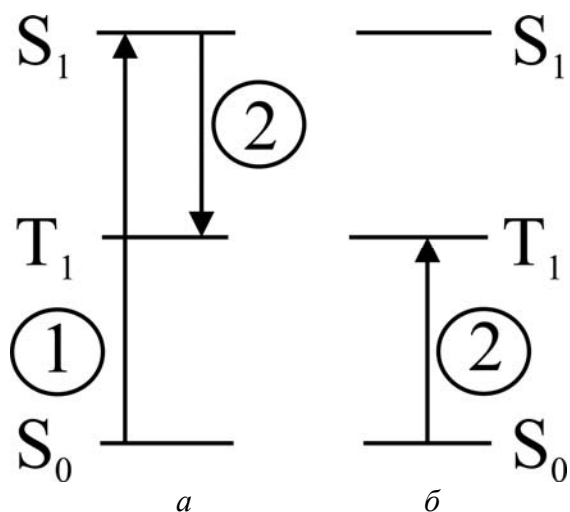
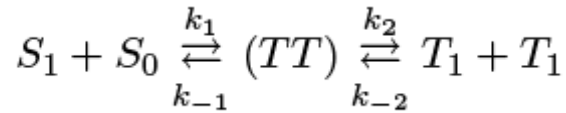


Рис. 2. Процесс деления синглетного экситона. На схеме представлены энергетические уровни двух молекул. В одной из молекул происходит фотовозбуждение с переходом в спин-синглетное S_1 состояние (а). Впоследствии энергия возбуждения распределяется по двум молекулам с созданием триплетного состояния в каждой из двух молекул (б).

Синглетное деление – это процесс, в котором спин-синглетное состояние ($S = 0$) преобразуется в два спин-триплетных состояния ($S = 1$) посредством спин-разрешенного перехода. Процесс, может происходить, если энергия низколежащего синглетного состояния (S_1) в два раза больше энергии низколежащего триплетного состояния (T_1) (некоторые молекулы

даже демонстрируют синглетное деление, когда объединенная энергия синглета немного выше, чем у двух триплетных состояний, как это имеет место в случае с тетраценом). Будучи разрешенным по спине процесс, синглетное деление может происходить в сверхбыстрых временных масштабах, выходя за рамки радиационного масштаба, и достигать эффективности, близкой к единице в некоторых материалах, например, в пентаcene. Наиболее полное описание процесса синглетного деления было предложено в [22].

Кинетическая модель, предусматривающая введение нескольких констант скорости, описывается уравнением



где S_0 – основное состояние, S_1 – первое синглетное состояние, TT – спин-коррелированное состояние возбужденных молекул. Для реализации процесса эффективного синглетного деления константы прямых реакций должны превышать константы обратных реакций. Эта простейшая модель не предусматривает учет таких каналов как снятие возбуждения посредством излучения из синглетного состояния или в результате триплет-триплетного перехода. Точная динамика синглетного деления и роль спин-коррелированного TT – состояния к настоящему времени до конца не изучена [23]. Детализация этого, достаточно сложного процесса выходит за рамки настоящего обзора. В некоторых материалах, например, пентаcene и тетраcene квантовый выход синглетного деления достигает 200 % и время жизни триплетных состояний может составлять порядка нано- и микросекунд [24]. В этих материалах скорость синглетного деления может превышать скорости других процессов, таких как радиационное и не радиационное снятие возбуждения и некоторых других.

В стандартных фотоэлектрических элементах каждый фотон «выбивает» только один электрон, а избыточная энергия фотона (которой вполне могло бы хватить на большее) расходуется на повышение температуры материала. В ходе некоторых экспериментов удалось заставить фотоны видимой области спектра высвобождать по два электрона. Нечто подобное было сделано раньше с ультрафиолетовым излучением, но на его долю приходится лишь малая часть энергии солнечного излучения.

С этой целью разработаны солнечные элементы на основе органического полупроводникового материала – пентацена. Его способность образовывать два экситона при поглощении одного фотона была известна, но никому не удавалось приспособить пентацен для производства энергии в составе реального фотоэлектрического элемента.

Сейчас в области усовершенствования солнечных батарей идет борьба за увеличение эффективности на десятые доли процента, при этом КПД коммерческих образцов не превышает 25 %. Предполагаемый скачок до 30 %, который станет возможным в результате освоения техники деления синглетного экситона, – огромный шаг вперед. Рассматриваются и другие (помимо пентацена) материалы, способные справиться с этой задачей.

1.2. Классификация СЭ по принципу действия. По методу преобразования энергии солнечного излучения в электрическую СЭ можно разделить на четыре типа: диодный, фотоэлектрохимический, экситонный и термофотовольтаический [7 – 9, 17, 18, 25 – 28].

СЭ диодного типа создаются на основе обширного класса материалов: элементарные полупроводники (кремний, германий), многокомпонентные полупроводниковые соединения $A^{III}B^V A^{II}B^{VI}$, а также органические материалы, в которых фотоэффект подобен фотоэффекту

в полупроводниках. В данном типе СЭ разделение зарядов, созданных внешним освещением, происходит на границе раздела двух сред с p - и n - типом проводимости.

В зависимости от толщины активной области, СЭ диодного типа подразделяются на системы на основе объемных кристаллических подложек (таких как Si, Ge, GaAs) и на основе тонких пленок различной структуры (кристаллической, микрокристаллической, аморфной). СЭ с использованием объемных кристаллических материалов обладают относительно высоким КПД и характеризуются стабильной работой, но при этом имеют большую стоимость изготовления. СЭ на основе многокомпонентных полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ обладают высоким КПД, характеризуются высокой стабильностью параметров и устойчивостью к воздействию окружающей среды, но наиболее дорогостоящие и очень требовательны к технологии изготовления. Тонкопленочные СЭ с высоким коэффициентом поглощения (гидрогенизированный аморфный кремний (a-Si:H), CIGS, CdTe) имеют более низкий КПД и невысокую эксплуатационную стабильность параметров.

Хотя предметом настоящего обзора являются солнечные элементы, использующие в качестве поглощающего материала органические полупроводники и/или гибридные структуры на основе органо-неорганических материалов, целесообразно привести схему СЭ диодного типа на основе кремния. Это позволит продемонстрировать особенности СЭ каждого из четырех типов. Схема наиболее простого СЭ диодного типа приведена на рис. 3.

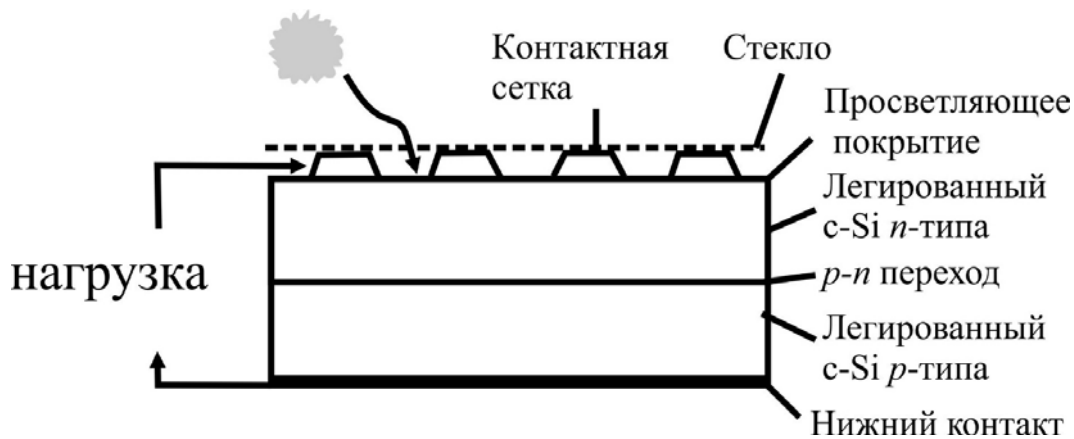


Рис. 3. Схема простейшего варианта СЭ диодного типа на основе кремния [29].

СЭ фотоэлектрохимического типа, например, так называемые элементы Гретцеля (ЭГ), не имеют полупроводникового $p-n$ перехода [8, 9] (см. рис. 4). Они, как правило, включают микрометровый слой широкозонного пористого или структурированного полупроводника с развитой поверхностью (обычно диоксид титана), нанесенный на стекло, покрытое прозрачным для солнечного света проводящим слоем субмикрометровой толщины, выполняющим роль анода. С обратной стороны поверхность TiO_2 , включая внутренние поверхности пор, покрывается тончайшим мономолекулярным слоем красителя. Краситель, как правило, природный пигмент обладает фотоэффектом, но, в отличие от полупроводника, не может поддерживать фототок. Свет, поглощаемый молекулами пигмента, индуцирует экситоны, которые быстро диссоциируют, причем фотоэлектроны туннелируют в TiO_2 и диффундируют через этот, хорошо проводящий материал, к металлу, покрывающему стеклянную подложку. Катод со стороны пигмента формируется из субмикрометрового слоя платины, отделенного от пигмента электролитом. Электролит обеспечивает транспорт электронов от

платинового катода к пигменту, восполняя недостаток образовавшихся в красителе отрицательных зарядов и замыкая электрическую цепь. Слой полупроводникового материала (TiO_2) в таких СЭ используется только для транспорта носителей, генерируемых в фотоэлектрическом слое.

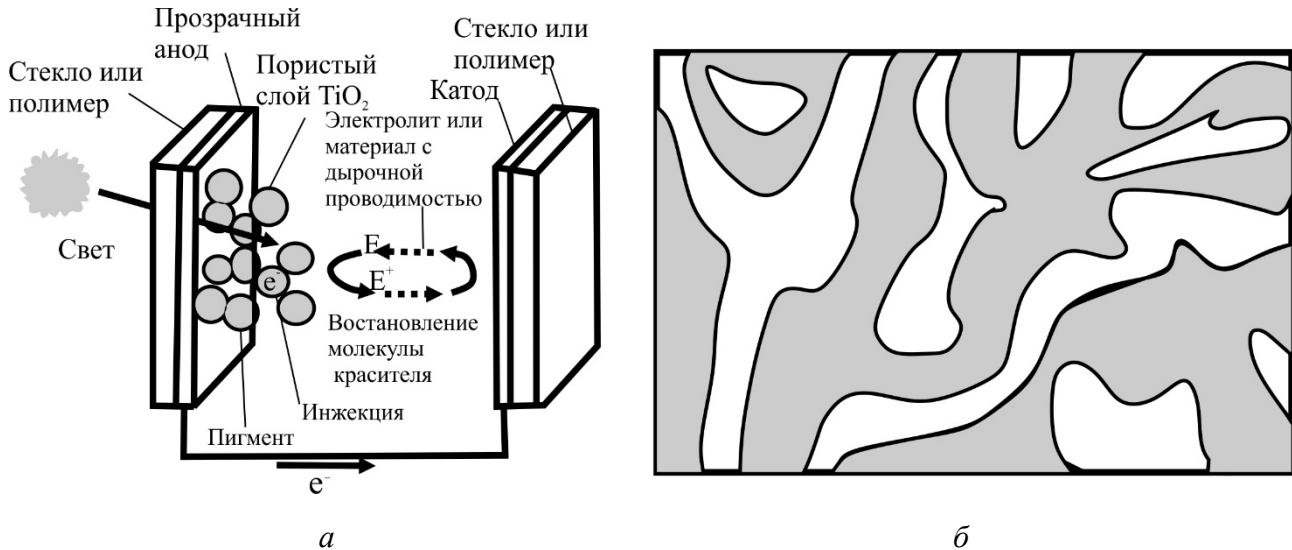


Рис. 4. Схематическое изображение элемента Гретцеля (а). Экситоны, возникающие в пигменте диссоциируют, инжектируя электроны в TiO_2 , а дырки – в редокс-пару, которая затем восстанавливается на аноде, покрытом катализатором. Типичная структура объемного гетероперехода (б) [30].

К экситонному типу СЭ относится структура, состоящая из слоя органического полимера (донора), поверх которого нанесен слой прозрачного для солнечного света материала с электронным типом проводимости (акцептора). В фотоэлектрическом слое под действием солнечного излучения генерируются экситоны, разделение которых на свободные электроны и дырки, создающие фототок, происходит по достижению экситонами границы раздела донорного слоя и слоя электронного акцептора [8, 9, 12] (см. рис. 5).

Помимо СЭ на планарных гетеропереходах, существуют (и являются более эффективными) СЭ на объемных гетеропереходах (упорядоченных и неупорядоченных, см. рис. 6) СЭ на металлоорганических перовскитах. Обычно к экситонным СЭ относят также структуры, в которых экситоны существуют достаточно долго и проходят значительный путь до их диссоциации на два свободных заряда. В литературе существует мнение, что элементы Гретцеля также следует относить к экситонным в силу двух причин. Во-первых, фотоэлектрический эффект в красителях приводит к рождению экситонов, во-вторых ЭГ, как и другие экситонные СЭ, являются тонкопленочными. Подробно солнечные элементы экситонного типа с использованием в качестве поглощающего материала органических полупроводников и органо-неорганических композиций рассмотрены в разделе 4.

Принцип действия четвертого типа СЭ, а именно термофотовольтаического (ТФВ), основан на преобразовании энергии инфракрасного (ИК) излучения разогретого тела с высокой светимостью, называемого тепловым эмиттером, в электрическую с помощью узкополосного полупроводникового фотоэлемента (см. рис. 7). Это преобразование возможно только при отсутствии контакта фотоэлемента с тепловым эмиттером по двум причинам. Во-первых, высокие температуры приводят к появлению в диоде темнового тока, направленного

противоположно фототоку. Во-вторых, генерация фононов (ввиду фоновой теплопроводности полупроводника) вызывает резкое снижение его чувствительности [29].

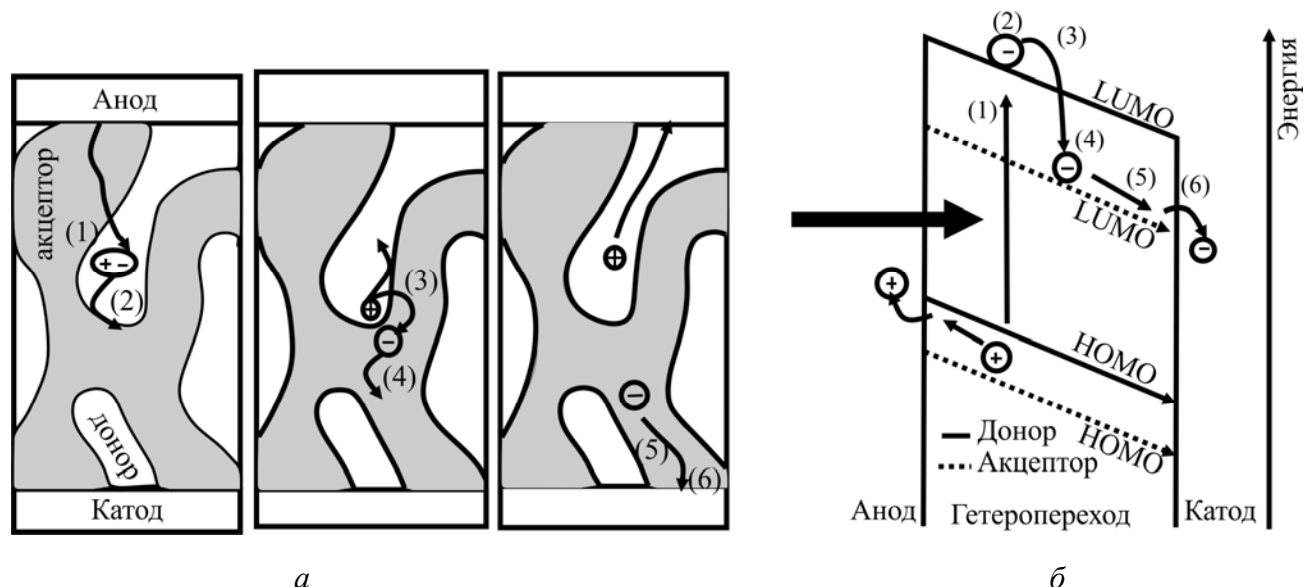


Рис. 5. Схема поглощения света и транспорта заряда в СЭ с объемным гетеропереходом [31]. Схема миграции заряда (а). Упрощенная энергетическая диаграмма (б). Здесь (1) – возникновение синглетного экситона при поглощении фотона в донорном материале; (2) – диффузия экситона к поверхности акцептора, где образуется эксиплекс; (3) – снижение потенциальной энергии, соответствующего образованию эксиплекса и переносу электрона на молекулу акцептора; (4) – образование поляронной пары с избыточной кинетической энергией; (5) – разделение поляронной пары, т.е. образование свободных поляронов; (6) – прыжковый транспорт зарядов к электродам и извлечение заряда. На стадиях (2–4) потери происходят за счет парной (геминальной) рекомбинации, на стадиях (5, 6) – за счет непарной (негеминальной) рекомбинации. НОМО и LUMO – высшая занятая и низшая вакантная молекулярные орбитали соответственно.

Резонансное тепловое излучение в ближнем ИК-диапазоне конвертируется в фототок с высокой эффективностью. Остальное широкополосное тепловое излучение отражается оптическим фильтром обратно на эмиттер. Поскольку эта часть энергии в идеальном случае не пропадает, а служит для поддержания высокой температуры эмиттера, то такие преобразователи могут иметь КПД порядка 40 % [28] и даже выше [32]. Однако наивысший результат, достигнутый на практике равен 3.2 % [33]. Такой разрыв между экспериментом и теорией связан, в первую очередь, с тем, что эмиттер в эксперименте [33] является плоским слоем и поэтому испускает ничем не удерживаемое тепловое излучение со своей верхней стороны. Солнечные ТФВ-системы промышленностью пока не производятся.

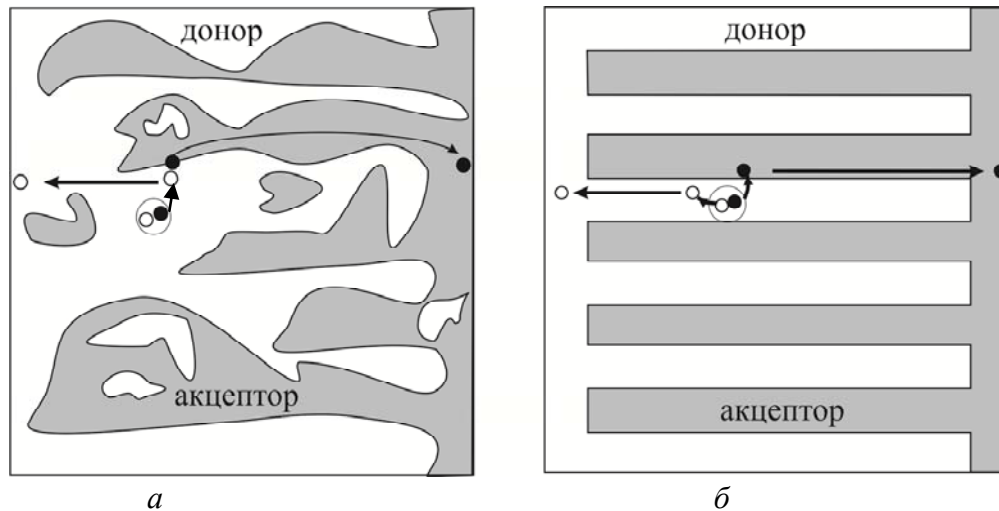


Рис. 6. Различия между объемным (а) и планарным гетеропереходами.

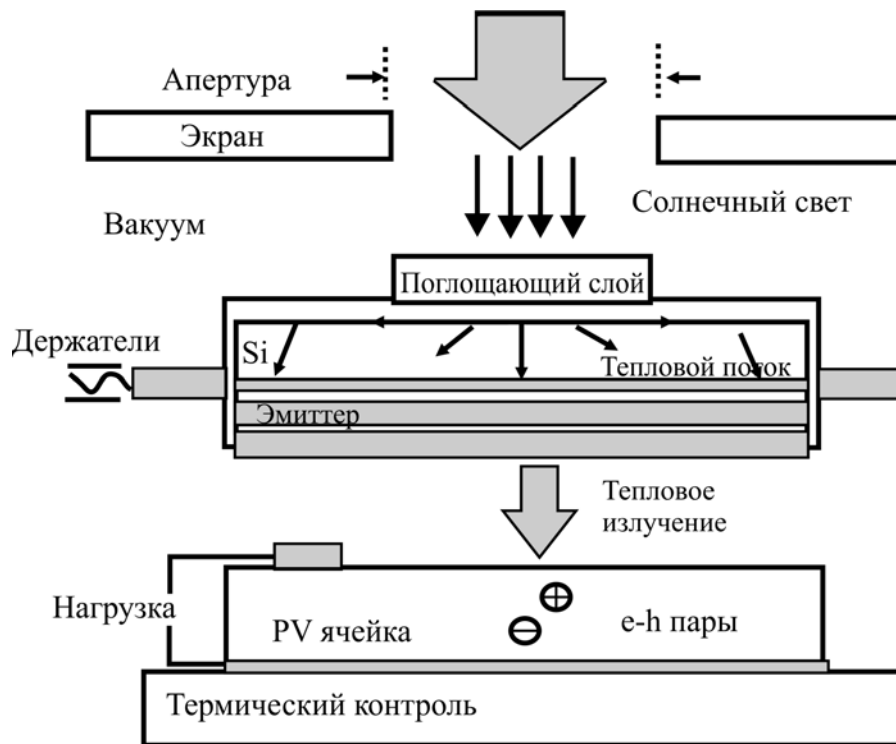


Рис. 7. Схема термофотовольтаической установки по преобразованию ИК-энергии разогретого тела в электрическую с использованием узкополосного полупроводникового фотоэлемента.

1.3. Классификация СЭ по другим показателям. По интенсивности сбора света СЭ подразделяются на единичные и концентраторные. Единичные СЭ не имеют специальных устройств сбора света и поглощают только то количество светового потока, которое падает на площадь поверхности солнечного элемента. Концентраторные СЭ имеют специальные концентрирующие световые устройства (линзы или зеркала), которые позволяют увеличивать плотность падающего на поверхность элемента светового потока в несколько раз. Как правило, концентраторные элементы изготавливаются из дорогих

светопоглощающих материалов с наилучшими показателями фотовольтаического преобразования света. В обозначении таких солнечных элементов обязательно указывается коэффициент сбора света, измеряемый в солнцах (suns). Коэффициент сбора показывает, во сколько раз увеличится плотность потока, падающего на СЭ излучения, после его оптического сбора концентрирующими системами [3].

По кристаллическому составу поглощающего материала СЭ подразделяются на монокристаллические (с-Si), мультикристаллические (multi-Si), поликристаллические (poly-Si), микрокристаллические (μ c-Si), нанокристаллические (nano-Si). Поглотители солнечного света монокристаллическими СЭ изготавливают в виде цельного кристалла полупроводникового вещества. Мульти-, поли-, микро- и нанокристаллические СЭ имеют в качестве поглощающего вещества смесь полупроводниковых кристаллитов различной ориентации, структуры и формы, размер которых и определяет тип солнечного элемента. При размерах кристаллитов от 1 до 100 мкм вещество называют мультикристаллическим, от 1 до 1000 нм – поликристаллическим, менее 1 мкм – микрокристаллическим, менее 1 нм – нанокристаллическим [3, 34 – 39]. Светопоглощающий материал солнечного элемента может быть и аморфным (a-Si).

В зависимости от толщины светопоглощающего материала рассматриваются тонко- и толсто пленочные СЭ. Тонкопленочные солнечные элементы имеют толщину в несколько мкм, толсто пленочные – в десятки или сотни мкм.

В зависимости от состава поглощающего материала солнечные элементы подразделяются на кремниевые, на основе полупроводников типов $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ (как правило CdTe), $A^I B^{III} C^{VI}_2$ и смешанные. Обычно для удобства конструкции и повышения КПД СЭ стремятся добиться поглощения света в одном из его слоев. Этот слой называют поглощающим (поглотителем). Второй полупроводник служит лишь для создания потенциального барьера и сбора генерированных светом носителей заряда. Классификация СЭ по материалу поглощающего слоя является наиболее распространенной и наиболее полно охватывает физико-химические аспекты их получения, поэтому целесообразно выбрать ее в качестве базовой для дальнейшего рассмотрения солнечных элементов (см. рис. 8).

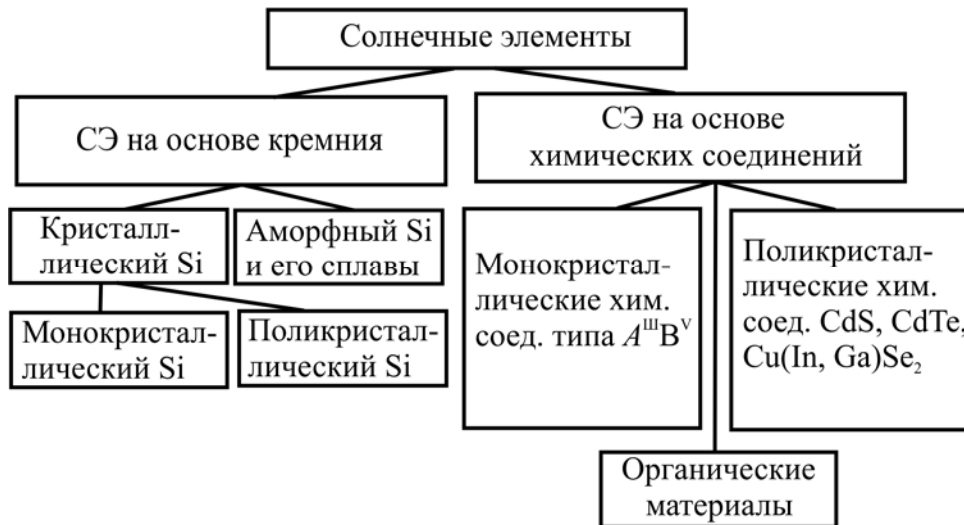


Рис. 8. Классификация солнечных элементов в зависимости от применяемого светопоглощающего материала.

2. Основные параметры и характеристики СЭ

Для описания эффективности работы СЭ применяется набор специальных параметров и характеристик, позволяющий производить сравнительную оценку солнечных элементов различных типов. К специальным характеристикам СЭ относятся вольт-амперная характеристика (ВАХ) и спектральная, а к специальным параметрам – КПД (эффективность), FF – фактор заполнения, U_{OC} – напряжение холостого хода, I_{SC} – ток короткого замыкания или J_{SC} – плотность тока короткого замыкания.

Вольт-амперная характеристика СЭ показывает зависимость его выходного тока от напряжения на выводах солнечного элемента (рис. 9). При изменении величины светового потока Φ_0 , падающего на солнечный элемент, его ВАХ изменяется. Поэтому для получения достоверных значений стремятся во всех измерениях поддерживать $\Phi_0 = 10^3 \text{ Вт/м}^2$ при заданном спектральном составе падающего излучения [40], что обеспечивает стандартные условия измерения, при которых каждый из тестируемых образцов находится в одинаковом состоянии.

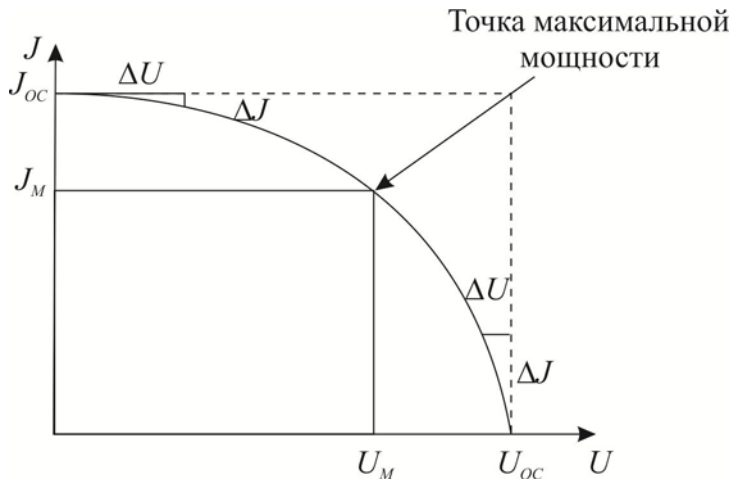


Рис. 9. Вольт-амперная характеристика СЭ и определение его параметров из ВАХ.

Весьма важна выработка единого стандарта для измерения параметров СЭ. Дело в том, что спектр солнечного излучения претерпевает существенные изменения при прохождении через атмосферу (рис. 10). Спектральный состав и плотность потока солнечного излучения у поверхности Земли меняются в зависимости от длины оптического пути световых лучей в атмосфере. Длина этого пути характеризуется величиной, называемой оптической атмосферной массой m , которая связана с углом ϑ (угол высоты Солнца над горизонтом) зависимостью $m = 1/\sin \vartheta$. Если Солнце находится в зените, то $m = 1$ (условие $AM1$), при его удалении от зенита оптическая атмосферная масса возрастает (рис. 11). Помимо общего ослабления интенсивности солнечного излучения наблюдаются дополнительные полосы поглощения, которые сильнейшим образом зависят от длины пути световых лучей в атмосфере и от состояния атмосферы (рис. 10). В качестве единого стандарта для измерения параметров СЭ по рекомендации Комиссии Европейского сообщества и Международной электротехнической комиссии при ООН было принято условие использования значения атмосферной массы $AM1.5$ с $\vartheta = 41,81^\circ$ при нормальном атмосферном давлении [41]. Для нее плотность потока солнечного излучения берется равной 835 Вт/м^2 , что примерно совпадает со средней интенсивностью излучения на Земле. Впоследствии было принято дополнительное решение, согласно которому измерения параметров СЭ проводится при спектре излучения, соответствующего $AM1.5$ и интегральной плотности потока излучения

1000 Вт/м² [42, 43]. Спектр *AM0* определяет работу солнечных батарей на космических аппаратах. Спектр *AM1* соответствует солнечному излучению на поверхности Земли, когда Солнце стоит в зените; при этом полная мощность излучения составляет ~ 925 Вт/м². Спектр *AM2* реализуется при угле $\vartheta = 30^\circ$ (нормальное атмосферное давление). В этом случае полная мощность излучения равна 691 Вт/м² [44].

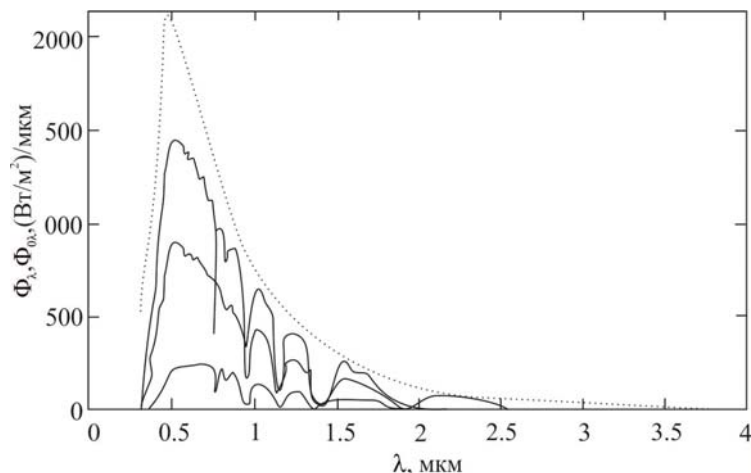


Рис. 10. Расчетное спектральное распределение мощности солнечного излучения Φ_λ , падающего на горизонтальную площадку в астрономический полдень на средних широтах северного полушария для дней зимнего солнцестояния, весеннего равноденствия и летнего солнцестояния (сплошные кривые снизу вверх, соответственно) в сравнении с исходным солнечным спектром (вне земной атмосферы) $\Phi_{\lambda 0}$ для весеннего равноденствия (пунктирная кривая).

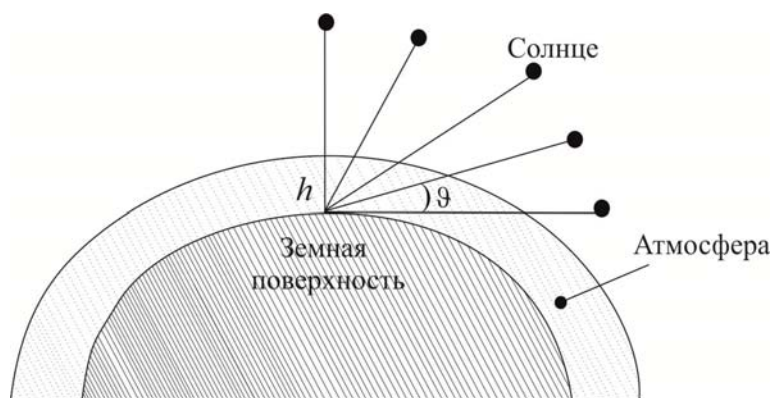


Рис. 11. Расстояние, проходимое в атмосфере солнечными лучами при различном положении Солнца над горизонтом.

Важными исходными данными для расчета специальных параметров и характеристик СЭ является спектральная характеристика (спектральный отклик), представляющий собой зависимость величины квантовой эффективности (значения эффективности солнечного элемента при облучении его монохроматическим светом на определенной длине волны) от длины волны падающего излучения. При измерении спектрального отклика также необходимо придерживаться определенных стандартных условий измерения [38, 40, 45].

Квантовая эффективность (КЭ) определяется как отношение числа носителей заряда, собранных солнечным элементом, к числу падающих фотонов данной энергии (в единичном интервале спектра). КЭ идеального СЭ не зависит от фотонов с энергией, большей, чем ширина запрещенной зоны (ЗЗ), а для фотонов с меньшей энергией КЭ равна нулю. На отклонение формы кривой КЭ от идеальной в коротковолновой и длинноволновой областях спектра поглощения влияет множество факторов, ведущих к потерям полезной энергии. В центральной области спектра поглощения определяющими есть потери на отражение, а также низкое значение длины диффузии фотоиндуцированных носителей.

Второй важнейшей характеристикой СЭ является спектральная чувствительность SR (phono voltaic spectral response), т.е. отношение фототока, генерируемого в фотоэлектрическом слое, к мощности поглощенного в нем излучения в единичном интервале частот. Зависимость SR от частоты излучения ν при комнатной температуре для некоторых материалов может быть приближенно заменена идеализированной ступенчатой зависимостью: $SR=0$ для фотонов с энергией ниже ширины ЗЗ $E_g = h\nu$ и $SR = e/h\nu$ для фотонов более высоких энергий (здесь e – абсолютное значение заряда электрона, h – постоянная Планка). Однако для многих фотоэлектрических материалов функция $SR(\nu)$ имеет другой вид и по-разному зависит от температуры. Квантовая эффективность и спектральная чувствительность определяют рабочий диапазон частот СЭ.

Эффективность СЭ показывает, какую часть (в процентном отношении) солнечной энергии падающего на него света он может превратить в электричество. Различают КПД по активной площади поверхности $\eta_{акт}$ и КПД по общей площади поверхности $\eta_{общ}$

$$\eta_{акт} = \frac{P_{эл}}{S_{акт} \Phi_0},$$

$$\eta_{общ} = \frac{P_{эл}}{S_{общ} \Phi_0},$$
(1)

где $P_{эл}$ – электрическая мощность, вырабатываемая солнечным элементом при облучении; Φ_0 – плотность потока падающего на солнечный элемент света; $S_{акт}$ и $S_{общ}$ – площади активной (доступной свету) и общей (включающей как поверхность, доступную свету, так и участки поверхности, затененные электродной сеткой или скрайбированные от поглощающего слоя) поверхности СЭ. Площади поверхности СЭ как активная, так и общая задаются в виде $S = a \cdot b$, где a – длина, b – ширина поглощающего слоя солнечного элемента, а иногда просто в $см^2$. Если не указан тип КПД солнечного элемента, то, как правило, речь идет об КПД по общей поверхности.

Напряжение холостого хода U_{OC} – это максимальное напряжение, возникающее на разомкнутых выводах СЭ при его облучении солнечным светом. Измеряется в В [вольт] или мВ [милливольт] и может быть найдено как при прямом измерении, так и определено из вольтамперной характеристики (рис. 9).

Ток короткого замыкания I_{SC} – это максимальный ток, протекающий через выводы солнечного элемента при их коротком замыкании. Измеряется в мА [миллиамперы]. Плотность тока короткого замыкания J_{SC} определяется как отношение тока короткого замыкания к площади поверхности солнечного элемента

$$J_{SC} = \frac{I_{SC}}{S_{акт}} \quad (2)$$

однако в силу сложности определения $S_{акт}$ чаще применяют общую плотность поверхности солнечного элемента $S_{общ}$.

Наиболее часто используется так называемая плотность мощности в точке максимального отбора мощности P_{MPP} (см. рис. 9), которая определяется тремя параметрами: плотностью тока короткого замыкания J_{SC} , напряжением разомкнутой цепи U_{OC} и коэффициентом заполнения FF . Величина P_{MPP} задается соотношением:

$$P_{MPP} = J_{SC} \cdot U_{OC} \cdot FF. \quad (3)$$

Коэффициент заполнения FF определяется электрическим сопротивлением СЭ и указывает на эффективность процесса сбора носителей заряда, которая зависит от величины токов утечки в приборе.

Коэффициент заполнения FF показывает, какая часть мощности, вырабатываемой солнечным элементом, используется в нагрузке. Значение коэффициента заполнения определяется выбором режима работы солнечного элемента, т.е. значениями I_w – током, протекающим через нагрузку в рабочем режиме, и U_w – рабочим напряжением солнечного элемента. Значение FF может быть найдено как отношение мощности при нагрузке, подключенной к выводам СЭ, к полной электрической мощности, вырабатываемой солнечным элементом:

$$FF = \frac{I_w U_w}{\int_0^{U_{OC}} I(U) dU}, \quad (4)$$

где $I(U)$ – вольтамперная характеристика солнечного элемента.

Фактор заполнения измеряется в процентах и изменяется от 50 до 85 % для различных типов солнечных элементов.

Если исходить из плотности мощности в точке максимального отбора мощности, то величина FF может быть рассчитана как отношение P_{MPP} к теоретически максимальной плотности мощности P_{max}

$$FF = P_{MPP} / P_{max} = J_{MPP} U_{MPP} / J_{SC} J_{OC}. \quad (5)$$

Иногда эффективность преобразования энергии СЭ определяется соотношением P_{MPP} к плотности мощности падающего света P_{INC} :

$$\eta = P_{MPP} / P_{INC}. \quad (6)$$

Спектральный ответ $J_{SC}(SC)$ является мерой внешнего квантового выхода EQE солнечного элемента – это доля падающих фотонов при определенной длине волны λ , которые конвертируются в электроны, протекающие через внешнюю цепь СЭ при коротком

замыкании. Из спектрального ответа $EQE(\lambda)$, можно оценить J_{SC} при освещении $AM1.5G$, исходя из величины плотности мощности солнечного спектра P_{SUN} :

$$J_{SC}(SC) = \int EQE(\lambda) \cdot P_{SUN}(\lambda) \cdot ((e\lambda)/(hc)) d\lambda, \quad (7)$$

где c – скорость света.

Точное определение эффективности СЭ – одно из направлений современных исследований в области солнечных элементов [46]. Первым важным параметром для точности таких измерений является вид спектра и интенсивность имитатора солнечного света, используемого для моделирования $AM1.5G$ солнечного излучения. Различия в этих спектрах приводит к расхождению между J_{SC} , полученным из ВАХ при освещении СЭ имитатором солнечного излучения, и J_{SC} , определяемым из спектральной чувствительности после учета спада спектральной характеристики $AM1.5G$ [47]. Подробное описание методики точного определения эффективности СЭ представлено в работе [48].

В частности, для органических СЭ, которым, в основном, посвящен настоящий обзор, достаточно трудно изготовить стабильный эталонный СЭ, поэтому спектральный отклик калиброванного эталонного солнечного элемента отличается от спектрального отклика, тестируемого СЭ, что требует введения поправочного коэффициента.

Вторым важным параметром, необходимым для точного определения плотности тока, проходящего через СЭ, является площадь его активной (рабочей) области. Как правило, она определяется как площадь перекрытия между верхним и нижним электродами с высокой и низкой работой выхода соответственно. Существенная ошибка может возникнуть в результате теневых эффектов при испарении верхнего электрода, изготавливаемого из органических веществ, в результате чего снижается точность определения площади электрода [49]. Другой нежелательный фактор – проявление краевых эффектов. Так, например, высокая проводимость некоторых видов пленок приводит к возникновению паразитных токов и тем самым к переоценке эффективности СЭ [50]. Ток, генерируемый в пленке в области интерфейса, вносит свой вклад в ток СЭ, что приводит к завышению суммарной плотности тока. Величина этого вклада зависит от величины проводимости пленки. Для предотвращения этой погрешности при определении характеристик СЭ необходимо, чтобы освещаемая площадь солнечных элементов должна быть равна площади его активной области, что достигается применением антиотражающих материалов на границах областей.

В СЭ диодного типа величина фототока определяется числом избыточных носителей заряда, создаваемых светом в результате фотоэффекта и разделяемых p - n -переходом или границей полупроводниковых материалов. При этом электроны оказываются в n -области, а дырки – в p -области. В идеальном СЭ фототок I_{ph} есть максимальный ток, возникающий под действием солнечного света, т.е. ток короткого замыкания I_{SC} , который создается, когда освещенный СЭ замкнут во внешней цепи накоротко. Ток короткого замыкания I_{SC} зависит от площади элемента S , от числа падающих фотонов (т.е. от интенсивности падающего излучения) и его спектра и от коэффициента полезного поглощения СЭ, который также называется оптической эффективностью. Этот коэффициент определяется потерями мощности падающего света, т.е. потерями на отражение, а в тонкопленочных СЭ – также потерями на паразитное прохождение света через фотоэлектрический слой.

Оптическая эффективность делается по возможности близкой к 100 %, для чего используется широкополосное оптическое просветление и специальные структуры для захвата света. При оценочном расчете фототока, собираемого с единичной площади СЭ

($J_{ph}=I_{ph}/S$), спектральная чувствительность $SR(\nu)$ умножается на спектральную плотность поглощенного излучения $P_A(\nu)$ и интегрируется по ширине спектра. $P_A(\nu)$ является произведением спектральной плотности потока падающего солнечного излучения (рис. 10) на коэффициент полезного поглощения [8, 9]. Такой упрощенный подход дает оптимистическую оценку поверхностной плотности фототока J_{ph} диодного СЭ, которая также зависит от вероятности разделения носителей, определяемой, в свою очередь пассивацией поверхностей диода и временами жизни носителей заряда [8, 17, 26].

3. Органо-неорганические СЭ

В последние годы в связи с резким подорожанием энергоносителей, а также в связи с достижениями в области альтернативной энергетики, наметились новые подходы к относительному удешевлению технологии СЭ. В первую очередь, они связаны с прогрессом в области химии полимеров и в области нанотехнологий. Создание технологии полимерных и композитных СЭ стало в настоящее время одним из приоритетных и востребованных мировых направлений развития современной органической электроники. Перспективы СЭ на основе органических и органо-неорганических материалов обусловлены низкой себестоимостью их массового производства, которая базируется на стандартных тонкопленочных и литографических технологиях. Такая комбинация обеспечивает низкие затраты и высокую надежность производства.

Органические материалы с полупроводниковыми свойствами стали в последнее десятилетие областью интенсивных исследований, направленных на разработку различных элементов органической электроники, таких как полевые транзисторы, светоизлучающие диоды, солнечные элементы и ячейки памяти. С момента открытия Х. Ширакавой, А. Мак-Диармидом и А. Хигером в 1977 г. способности полиацетилена к легированию (допированию) вплоть до металлического уровня проводимости [51], π -сопряженные полимеры рассматриваются как реальная альтернатива для неорганических полупроводников, в том числе в области СЭ. Однако реальный прогресс в этом направлении стал возможен только с середины 1990-х гг., после разработки проводящих сопряженных полимеров последнего поколения, применяемых для производства современных полимерных светодиодов и полевых транзисторов. Привлекают внимание прекрасные механические свойства полимеров, их способность к переработке, многообразие их форм, а также высокий коэффициент поглощения в оптическом диапазоне, что допускает использование их в виде ультратонких (несколько сотен нанометров) пленок, нанесенных из растворов при нормальном давлении на гибкие подложки неограниченной площади, позволяя изготовление полимерных СЭ, используя дешевые методы массового производства, такие как струйная печать и штамповка [52].

Несмотря на очевидные преимущества полимеров, коммерциализация полимерных СЭ находится в настоящее время в начальной стадии. Достигнутый в последнее время прогресс в эффективности преобразования энергии в лабораторных образцах полимерных СЭ $\sim 6\text{--}7\%$ [53, 54] открывает путь к достижению уровня эффективности полимерных СЭ $\sim 10\text{--}11\%$, которую, согласно прогнозам, можно будет получить на однослойных СЭ [55, 56]. Такие значения эффективности будут достаточны для успешной коммерциализации СЭ на основе полупроводниковых полимеров.

3.1. Проводящие полимеры. «Органические металлы» – относительно новый термин, относящийся к полимерам, для которых свойственна высокая электропроводность. Эти материалы изначально появились в конце 1970-х годов, когда они стали объектом пристальных научных исследований, а затем начали использоваться при изготовлении рабочих элементов органической электроники. Проводящие полимеры нашли применение в

биосенсорах [57], электрохимических транзисторах [58], фотогальванике [59], сенсорных экранах [60], солнечных элементах [61], суперконденсаторах [62] и т.д.

На рис. 12 дано схематическое сравнение проводимости проводящих полимеров с проводимостью некоторых веществ.

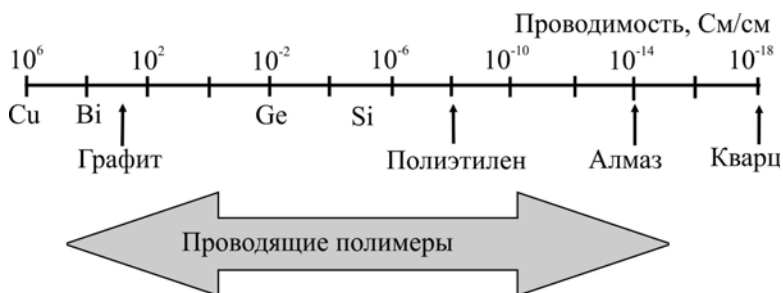


Рис. 12. Сравнение проводимости проводящих полимеров с проводимостью графита, алмаза и кварца.

Впервые повышенная проводимость полимеров, которые обычно считались изоляторами, была обнаружена в 1977 г. в серии экспериментов в исполнении А. Дж. Хигера, А. МакДиармида и Х. Ширакавы [63 – 65], установивших значительную проводимость тонких пленок полиацетилена. Окисление полиацетилена хлором, бромом и йодом привело к значению проводимости 10^5 См/см, что в 10^9 раз больше, чем у обычных полимерных материалов. Полученная проводимость сопоставима с проводимостью серебра и меди, составляющей порядка 10^8 См/см [66].

Для первых исследованных материалов было обнаружено ряд свойств, значительно ограничивающие их промышленное использование. К ним, прежде всего, относятся недостаточная устойчивость к влажности воздуха и плохая растворимость в воде. Такое состояние химии проводящих полимеров оставалось до конца 1980-х годов, в которых компания Байер запатентовала поли(3,4-этилендиокситиофен), или PEDOT [67], использование которого привело к значительному прорыву в органической электронике [68, 69].

3.2. Краткая история проводящих полимеров. Обычно полимерные материалы или полимеры характеризуются своими изоляционными свойствами. Однако для полимеров класса, известного под названием как класс сопряженных полимеров (рис. 13), присуща относительно высокая проводимость. Полимеры этого класса в нейтральном состоянии относятся к полупроводникам, но после окисления или восстановления их электропроводность значительно увеличивается. Поэтому такие материалы еще называются синтетическими или органическими металлами [63 – 65].

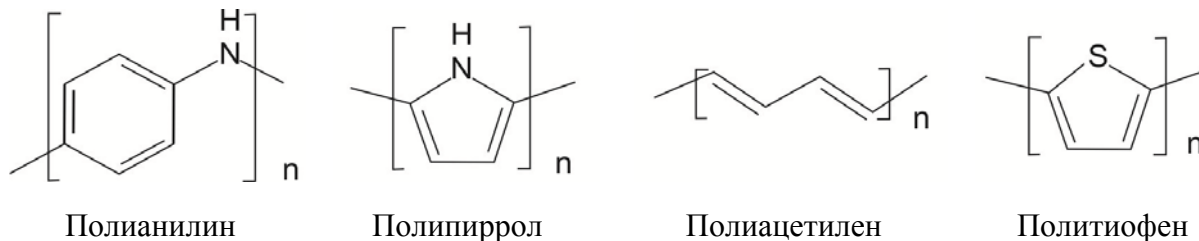


Рис. 13. Сопряженные полимеры.

Формально первый из проводящих полимеров был открыт еще в XIX веке, когда Х. Летеби на платиновом электроде электрополимеризовал сульфат анилина до слоя твердого вещества сине-черного цвета [70]. Прошло около 100 лет с момента первого эксперимента с полианилином (рис. 13) до открытия его проводящих свойств. В 1967 г. продемонстрировано,

что электропроводность полианилина находится в интервале от 10^{-4} до 10 См/см [71]. Через шесть лет установлено, что его электропроводность можно повысить до диапазона от 5 до 30 См/см [72]. Несмотря на большое количество работ по исследованию свойств полианилина, его практическое использование очень ограничено интенсивной окраской.

Вторым значимым событием в истории проводящих полимеров стало открытие первого проводника из поли(гетероциклов) – полипиррола (ППР) (рис. 13). С 1960-х годов класс проводящих полипирролов остается одним из самых перспективных полимеров для практического использования. В 1963 г. в работе [73] приведены данные относительно свойств нейтральных полипирролов и комплексов полипиррол-йод, образуемых в результате переноса электронного заряда со спин-резонансным поглощением, а также об их удельном электрическом сопротивлении, которые показали, что полимер может вести себя как собственный или внешний полупроводник с проводимостью *n*- или *p*-типа. Позже, в 1969 г. при изучении окисления пиррола без заместителей в черный пиррол достигнута электрическая проводимость 7,54 См/см при комнатной температуре [74]. Десять лет спустя ее удалось повысить до 10 – 100 См/см [75]. Тем не менее, полипирролы оказались слишком токсичными, с насыщенной интенсивной окраской и плохой прозрачностью в виде тонких пленок [76], что частично ограничивает сферу его практического применения.

Следующим типом полимеров с заметными проводящими свойствами признаны полиацетилены (рис. 13), олигомеры которых были получены еще в 1874 г. Успешный синтез полимерных цепей был выполнен Г. Наттой в 1958 г. [77, 78], который синтезировал черный порошок нерастворимый в органических растворителях. Позже в 1961 г. были изучены его полупроводниковые свойства. Авторы работы [79], используя катализаторы Циглера-Натта, продемонстрировали, что чем выше степень кристалличности полиацетиленов, тем выше их проводимость, максимальное значение которой составило 10^{-5} См/см. В то же время, несмотря на то, что полиацетилены обладали хорошей электропроводимостью, они не приобрели широкое промышленное применение. В частности, длинные полимерные цепи полиацетиленов нерастворимы в воде.

Прорыв в области использования проводящих полимеров и, особенно полиацетиленов, был достигнут в 1960-х и 1970-х гг. усилиями А. Дж. Хигера, А. МакДиармида и Х. Сиракавы [80, 81], которые позже были награждены Нобелевской премией по химии [66]. При увеличении концентрации катализатора Циглера-Натта в 1000 раз скорость реакции полимеризации газообразного ацетилена значительно увеличилась, и на поверхности гранул катализатора образовался полимер в виде тонкой пленки с металлическим блеском. Дальнейшие исследования показали сильную зависимость скорости образования двойной связи от температуры реакции [82].

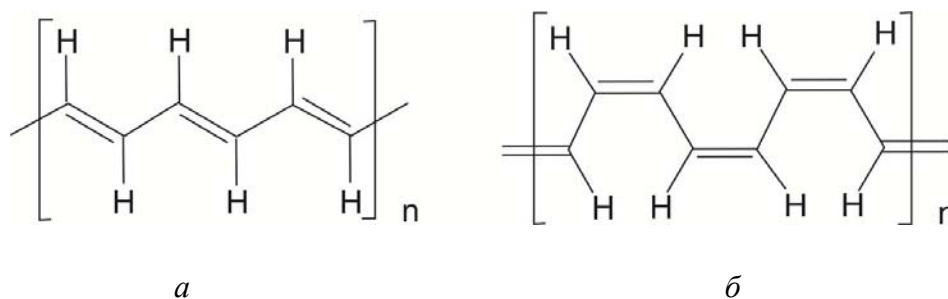
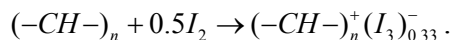


Рис. 14. Полиацетилен; а) транс-конфигурация; б) цис-конфигурация.

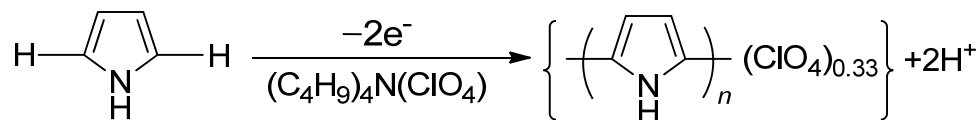
При 150 °С для мономеров производных ацетилена свойственна транс-ориентация (рис. 14 а), что приводит к повышению проводимости до $10^{-5} - 10^{-4}$ См/см. В то же время, при -78 °С 98 % мономеров находятся в цис-конфигурации (рис. 14 б), а его электропроводность составляет всего лишь $10^{-9} - 10^{-8}$ См/см.

К тому времени при исследовании материалов типа $(\text{SN})_x$ было установлено, что их чистые тонкие пленки имеют меньшую проводимость, чем легированные молекулами Br_2 . Основываясь на этом факте, было решено добавить бром в полиацетилен, что привело к увеличению проводимости примерно на четыре порядка от 10^{-5} до 0,5 См/см. Синтез полиацетилена в присутствии йода позволил получить продукт с электропроводностью до 30 См/см. В последующих экспериментах синтезированы образцы полиацетилена с проводимостью около 560 См/см. В 1987 г. йодирование полиацетилена позволило получить материал с проводимостью порядка 10^5 См/см [83]:



В частично окисленной форме полимер можно рассматривать как соль, состоящую из положительно заряженных ионов полимера и равномерно распределенных по его цепи противоионов, поддерживающих общую электронейтральность системы.

Многие проводящие полимеры могут быть получены из мономеров методом электрохимического окисления на поверхности инертного электрода. К их числу относится, упомянутый выше полипиррол (см. рис. 13), синтезированный электрохимическим окислением пиррола в ацетонитрильном растворе, содержащем для придания ему электропроводности перхлорат тетрабутиламмония:



Полимеры, полученные электрохимическим методом на поверхности электрода, могут быть переведены из проводящего(окисленного) в непроводящее (восстановленное состояние) путем изменения потенциала электрода. Переход полимера из окисленного в нейтральное восстановленное состояние сопровождается выходом зарядкомпенсирующих противоионов в раствор электролита, в котором проводится процесс, и наоборот (см. рис. 15).

Несмотря на высокую проводимость полиацетилена, это не может гарантировать его промышленное применение, из-за его высокой чувствительности к влажности воздуха и присутствия кислорода. Подвижность π -электронов может быть стабилизирована гетероатомами, такими как атомы N и S, электронодонорная природа которых повышает степень сопряжения полимера. Азотсодержащие соединения – полипирролы – были описаны выше, серосодержащие полимеры – политиофены будут рассмотрены ниже, как следующий и основополагающий этап в истории проводящих полимеров.

Важной вехой на пути практического применения проводящих полимеров стал синтез поли(*p*-фенилена) (PPP), или поли(1,4-фенилена) – нерастворимого полимера с относительно низким молекулярным весом [84]. Впервые он был синтезирован в 1962 г. непосредственным взаимодействием катионов бензола с кислотой Льюиса [85]. Его проводимость привлекла внимание, начиная с 1979 г., когда было обнаружено, что нелегированный PPP имеет проводимость около 10^{-14} См/см, которая может быть увеличена до 10^6 См/см при легировании [86]. В настоящее время достигнутое значение проводимости PPP составляет

500 См/см [87]. Как и все проводящие полимеры, PPP нашел применение в различных областях, таких как органические аккумуляторы [88, 89] и синие диодные лампы [90].

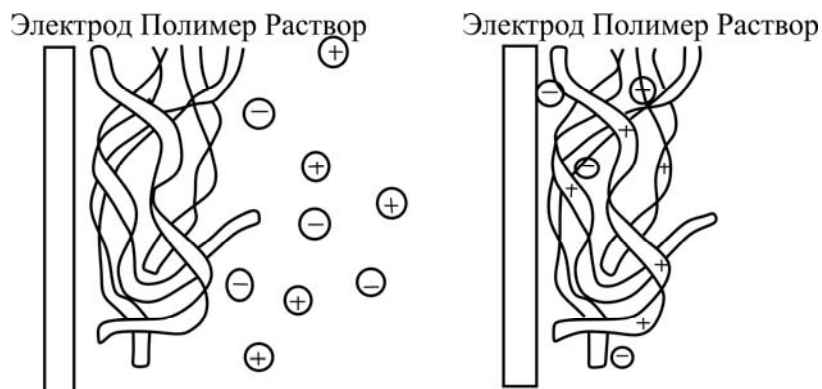


Рис. 15. Окисленные и проводящие пленки проводящего полимера: восстановленное нейтральное состояние полимера – изолятор (а); частично окисленное состояние полимера – проводник (б).

В 1985 г. установлена ароматическая природа нелегированного PPP [91] с длиной углерод-углеродной связи, равной 1,39 Å внутри кольца, и 1,57 Å для связей, соединяющих мономеры (рис. 16).

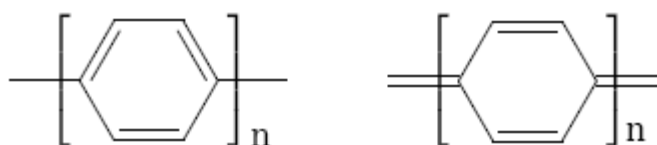


Рис. 16. Поли(*p*-фенилен): ароматическая (а) и хиноидная (б) структуры.

Как оптические, так и электронные свойства полимера PPP обусловлены большой степенью сопряжения вдоль цепи, когда π -электроны сильно делокализованы. Следовательно, степень сопряжения зависит от планарности цепи. Расчеты неэмпирическим методом Хартри – Фока (HF) показали, что угол кручения составляет $22,7^\circ$ [92]. Позже, в 1995 г. в расчетах с использованием приближения локальной плотности (LDA), установлено, что угол скручивания между мономерными звеньями PPP равен 27° для изолированной цепи и 17° для кристаллов [93], а расчеты в приближении MP2/6-31G (d,p), выполненные в 2005 г., установили, что минимум энергии отвечает углу в 45° [94].

Использование эффективного гамильтониана метода валентных связей и псевдопотенциала Бредаса дало для ширины π нелегированного полимера PPP величину 3,37 эВ [91], что хорошо согласуется с экспериментальным значением 3,43 эВ [95]. Ширина π уменьшается с увеличением степени хиноидного вклада в структуру за счет смещение наиболее высоких занятых молекулярных орбиталей вверх и самых низких незанятых молекулярных орбиталей вниз при удлинении цепи сопряжения. Следовательно, ароматическая структура характеризуется более высоким потенциалом ионизации и меньшим сродством к электрону по сравнению с хиноидоподобной. Поэтому для такой системы будут характерны структурные искажения (появление поляронов и биполяронов) вокруг зарядов в легированном полимере.

3.3. Поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT). Политиофены известны еще до того, как в 1967 г. была обнаружена их электропроводность и установлено, что полифуран, полипиррол и политиофен имеют циклические структуры и обладают некоторой электропроводностью [96]. Была выяснена ионная природа их проводимости, в отличие от полианилина и

полипиррола, в которых проводимость обусловлена электронами и дырками. В 1982 г. была открыта природа истинной электронной проводимости [97] в политиофене. Этот полимер продемонстрировал значения проводимости в интервале 10 – 100 См/см. Тем не менее, его устойчивость к влажности воздуха была низкой, и биполярное состояние (более подробно это явление рассмотрено в разделе «Механизм проводимости сопряженных полимеров»), важное для практических приложений, не было установлено [78]. В дальнейшем политиофены были дополнительно стабилизированы введением атомов кислорода в положения 3 и 4 (рис. 17 а, где атомы кислорода расположены в R1 и R2 положениях), что позволило локализовать биполярное состояние сопряженного полимера [76]. Компания Байер зарегистрировала несколько патентов на замещенные политиофены, что стало важным этапом на пути использования поли(3,4-этилендиокситиофена) или PEDOT (рис. 17 в).

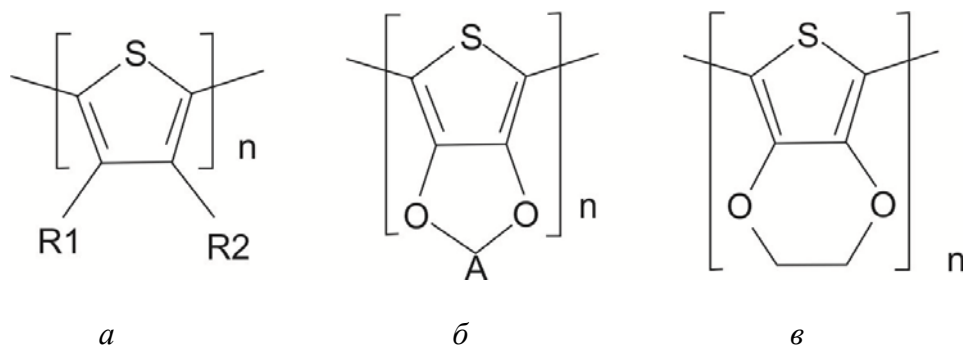


Рис. 17. Проводящие полимеры, содержащие серу: а) алкокситиофен; б) политиофен фирмы Байер [98]; в) PEDOT.

Поли (3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT) был синтезирован в 1988 г. [67 – 69]. Авторы этих работ уже тогда установили возможность его использования в конденсаторных устройствах [99]. Новый материал представлял собой нерастворимый полимер с неприятным запахом в чистом состоянии [76] и с высокой проводимостью (около 300 См/см) [100]. Тем не менее, PEDOT оказался устойчивым к влажности воздуха – важное свойство для возможного промышленного использования.

Вскоре после определения первой области применения появилась новая возможность использования PEDOT: фирма Agfa-Gevaert AG, дочерняя компания Bayer, нашла ему применение в качестве антистатического материала для фотопленок. Натриевая соль поли(стиролсульфоновой кислоты) или PSS-Na, которая в то время использовалась для этой цели, обладает высокой чувствительностью к влажности воздуха. Был получен водорастворимый комплекс PEDOT:PSS, где PSS играет роль противоиона для положительно заряженного PEDOT [76, 101]. На сегодня, известны другие соединения для допирования PEDOT – это тозилат (TOS) [102, 103] и тетраметакрилат (TMA).

В табл. 1 представлены некоторые выбранные физические свойства PEDOT [76], а на рис. 18 продемонстрирован рост значения электропроводности PEDOT – максимальное достигнутое значение около 3000–4000 См/см было получено до 2015 г. [104 – 108], наиболее оптимальное значение составляет около 1000–2000 См/см [100, 102, 109 – 113]. Электропроводность, вместе с другими уникальными свойствами PEDOT, такими как устойчивость при комнатной температуре и при наличии воздуха, прозрачность, термостабильность и др., гарантируют PEDOT широкую область применения. Однако, несмотря на большое количество экспериментальных исследований, недостаточное понимание процессов в проводящих

полимерах в целом, и в PEDOT в частности, актуализировали квантовохимические исследования его свойств как в чистом виде, так и в составе соответствующих комплексов.

Таблица 1. Некоторые физические свойства PEDOT [76]

Вязкость (20 °С)	11 мПу·с
Плотность (20 °С)	1,34 г/см ³
Температура плавления	10,5 °С
Температура кипения (1013 мбар)	225 °С
Давление насыщенного пара (20 °С)	0,05 мбар
Давление насыщенного пара (90 °С)	10 мбар
Растворимость в воде (20 °С)	2,1 г/л
Точка возгорания	104 °С
Точка воспламенения	360 °С

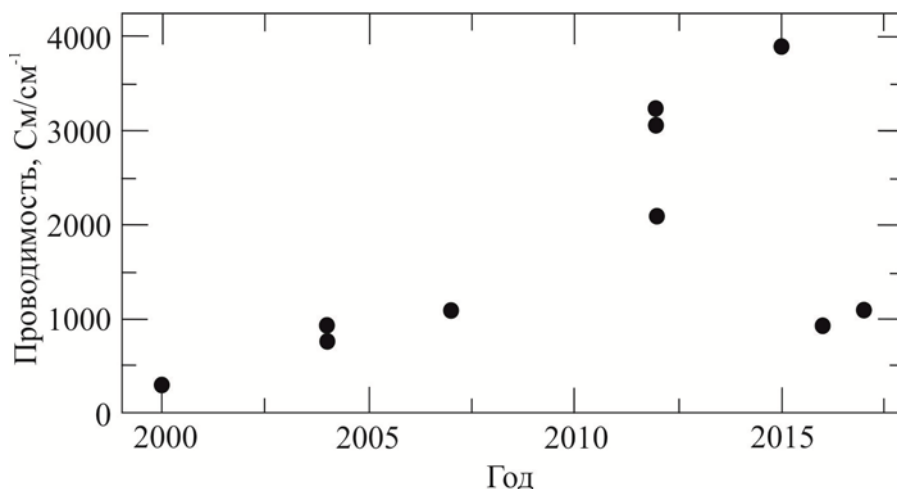


Рис. 18. Зависимость электрической проводимости комплексов PEDOT:PSS от года ее измерения

Первые работы по теоретическому исследованию свойств PEDOT можно разделить на два основных сегмента: геометрическая структура и электронные свойства. Одно из наиболее ранних исследований свойств PEDOT, в котором определена его молекулярная структура, проведено в 2002 г. [114]. В этой работе установлено, что нейтральные олигомеры PEDOT обладают двумя стабильными состояниями: ароматическим (рис. 19 а) и хиноидным (рис. 19 б). Позже, последующие исследования [115 – 117] показали, что нейтральный PEDOT, скорее всего, находится в ароматическом состоянии, которое переходит в хиноидоподобное состояние после легирования.

Структурные исследования были сосредоточены на определении длин связей, и величин валентных и двугранных углов. В работе [117] методом молекулярной динамики Кар-Парринелло (BLYP/GGA) [118, 119] рассмотрены олигомеры PEDOT с количеством звеньев $n = 2 - 4$. Выполненные вычисления подтвердили состояние основной цепи полимера (нейтральное ароматическое и хиноидоподобное заряженное), а также продемонстрировали влияние длины цепи на длину связей: чем длиннее цепь полимера, тем выше степень его сопряжения (рис. 20). Кроме того, было также рассмотрено влияние атомов кислорода и серы на общую планарность полимерной цепи.

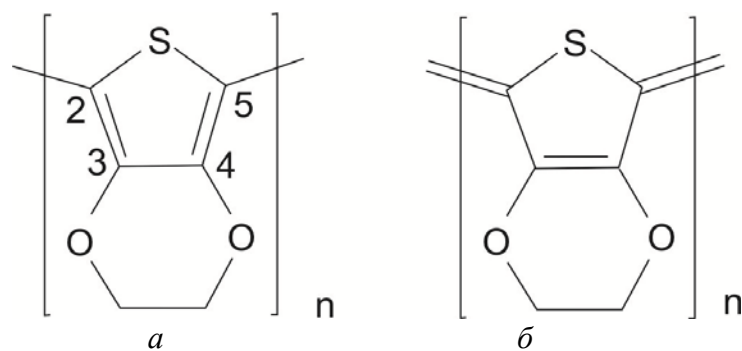


Рис. 19. Ароматическое (а) и хиноидное (б) состояния PEDOT.

Позднее Буркхардт и его коллеги [120] обнаружили, что π -связывающие взаимодействия оказывают более сильное влияние на планарность, чем несвязывающие взаимодействия между атомами серы и кислорода. Кроме того, авторы работы [121] исследовав ряд политиофенов и их производных, пришли к выводу, что внутримолекулярное взаимодействие между атомами серы и кислорода на самом деле дестабилизирует структуру PEDOT, но это компенсируется взаимодействием атомов кислорода с атомами углерода в положениях 3 и 4 [120]. Выполненные в рамках B3LYP/6-31+G(d, p) расчеты показали, что длина связи С–О и углы С–О–С более характерны для sp^2 -гибридизированных атомов кислорода, в то время как ожидалось, что атом кислорода находится в sp^3 -гибридизации. Следовательно π -электроны на p -орбиталях атомов кислорода участвуют в общем сопряжении системы, что стабилизирует ее и увеличивает степень делокализации заряда [120].

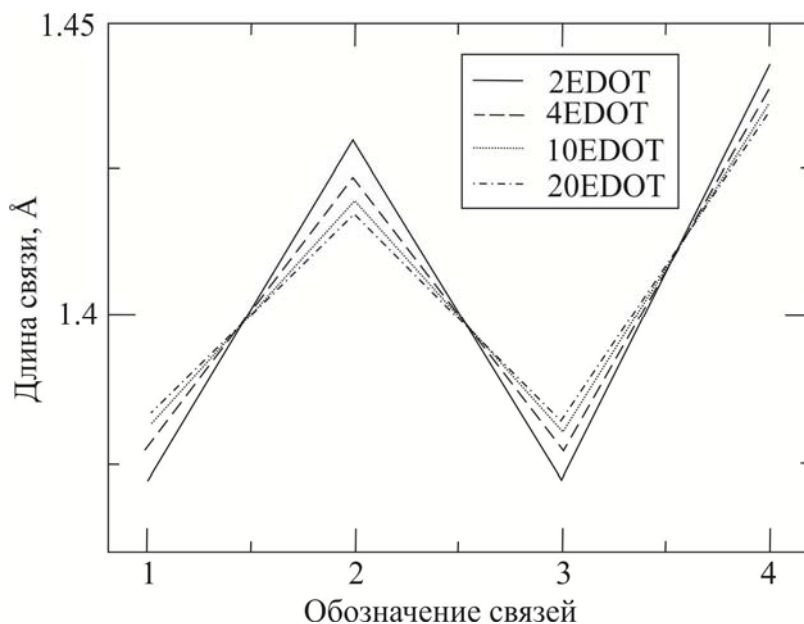


Рис. 20. Эффект длины цепи. 1 – связь между атомами 2 и 3; 2 – связь между атомами 3 и 4; 3 – связь между атомами 4 и 5; 4 – связь между мономерными единицами. Нумерация атомов дана на рис. 19.

В последующих исследованиях пространственного строения были определены валентные углы, а в работе [117] установлено, что вращение мономера влияет на заряд

носителей тока: вращение за 9° вокруг полимерной цепи для легированного PEDOT:TOS кристалла приводит к увеличению внутрицепной эффективной массы дырок и к ее уменьшению для электронов. Расчеты в приближении B3LYP/6-31G(d) показали, что для бесконечного полимера скручивание олигомеров PEDOT требует только 0,4 ккал/моль при повороте мономера на 15° и 6,2 ккал/моль при повороте на 90° [122]. В [123] исследовался изгиб цепи PEDOT на угол Θ между двумя мономерными звеньями с использованием функционала B97XD/6-31+G(d) при оптимизации структуры олигомеров ($n = 2 - 18$) EDOT с дальнейшими расчетами методом молекулярной динамики. Работа была стимулирована полученными экспериментальными данными [124], поэтому они проводились с учетом присутствия воды с последующим постепенным уменьшением ее концентрации. Оказалось, что угол Θ растет с увеличением длины цепей. Общий изгиб полимерных цепей также зависит от содержания воды из-за уменьшения расстояния между цепями и их большего влияния друг на друга, по сравнению со случаем отсутствия воды.

Аналогичное исследование продемонстрировало образование кристаллических агрегатов из 3–6 π - π сложенных стопкой цепей. Эти цепочки ведут себя как перколяционные направления для системы. Показано, что размер кристаллических агрегатов зависит от концентрации воды, в то время как расстояния между π - π сложенными слоями постоянны и не зависят от длины цепи, присутствия воды и типа носителя заряда. Это стимулировало дальнейшие сложные структурные исследования олигомеров EDOT. Оказалось, что после нескольких десятилетий интенсивных исследований нет однозначного представления о процессе полимеризации, кристаллизации и морфология пленок PEDOT. Представления, необходимые для понимания механизма транспорта носителей, слегка освещены в кратком списке публикаций в работе [123].

Расчеты кристалла PEDOT, в [117] основаны на использовании орторомбической элементарной ячейки, для которой $|a|$, $|b|$ и $|c|$ параметры были приняты равными 7,935, 10,52 и 7,6 Å. Параметр $|a|$ был оптимизирован, в то время как для двух других параметров использовались значения, полученные из рентгеноструктурных данных. Каждая ячейка содержала две цепи, с двумя единицами EDOT. Используя недеформированные звенья EDOT и его изолированную цепь, авторы охарактеризовали влияние межцепочечного взаимодействия на электронную структуру, которое приводит к уменьшению ширины ЗЗ. Для легированного кристалла было показано, что наличие TOS молекул препятствует вращению цепи, упомянутой выше.

Еще одно исследование кристалла PEDOT было проведено в [116]. В этой работе рассматривались кристаллы нелегированного PEDOT, PEDOT⁺:PSS⁻, PEDOT⁺0,5:PSS⁻/PSSH с использованием функционала GGA/PW91. Рассчитанные плотности состояний показали смещение уровня Ферми в сторону валентных зон с увеличением степени допирования. Этот вывод был получен, исходя из энергий HOMO LUMO. Авторы продемонстрировали, что HOMO смещается от молекулы PEDOT к молекуле PSS при допировании. Еще ранее было показано, что в политиофенах производные этилендиоксидных заместителей дестабилизируют HOMO больше, чем LUMO [125]. Это обусловлено донорно-акцепторным влиянием атомов в положениях 3 и 4 (рис. 19). Рис. 21 демонстрирует сильную локализацию HOMO в полимерных цепях PEDOT на донорных субъединицах в то время, как существенная делокализация LUMO происходит на мостиках между мономерными звеньями [126].

В принципе, ширина щели HOMO-LUMO, сравнима с оптическим зазором, получаемым в экспериментах. В табл. 2 собраны значения ширины ЗЗ PEDOT, рассчитанные разными квантовохимическими методами. Экспериментальное значение ширины щели

нелегированного PEDOT составляет около 1,5 эВ с уменьшением до 1 эВ при легировании [127]. В расчетах [127] задействован функционал B3LYP вместе с базисным набором 6-31G(d). Вычисления с другими типами функционалов могут дать несколько иные результаты.

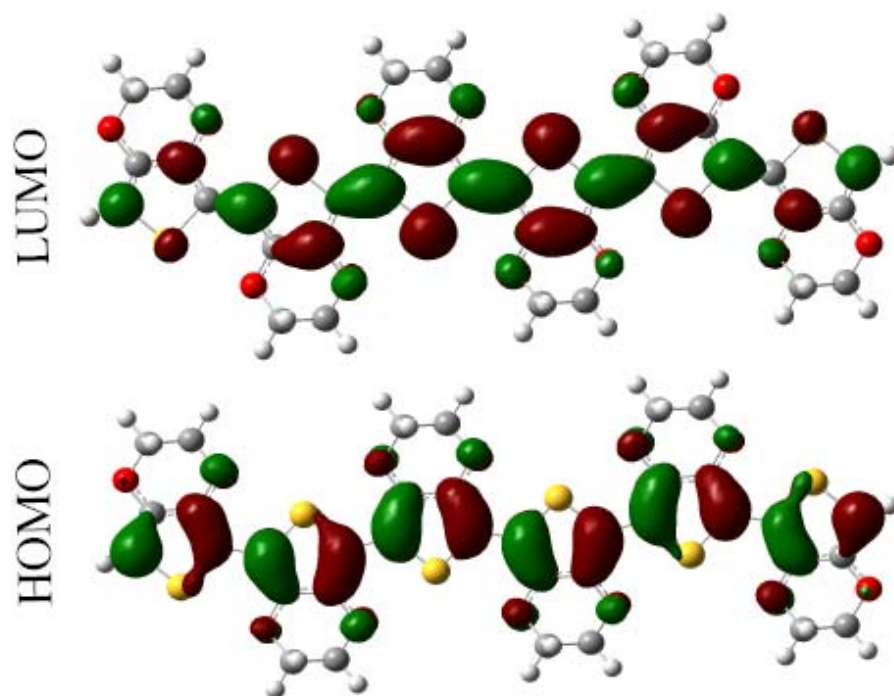


Рис. 21. Фронтальные орбитали гексамера PEDOT, рассчитанные в приближении B3LYP/6-31G(d).

Таблица 2. Ширина щели PEDOT, полученная в квантовохимических расчетах.

Ширина щели E_g , eV	Метод расчета	Олигомер/полимер	Литературная ссылка
1,65	6-31 G/B3LYP	Недопированные олигомеры, результаты линейно экстраполированные к полимеру	128
2,2	6-31 G(d)/B3LYP	Олигомер, $n = 8$	129
1,8	GGA/B3LYP	Изолированная цепь, $n = 4$, масштабированная на 200 %	117
1,84	6-31 G(d)/B3LYP	PBC	130
1,72	6-31 G(d)/B3LYP	Экстраполяция к полимеру	126
0,70	GGA/Pw91	Недопированный кристалл, олигомер, $n = 8$	116

Некоторые вычислительные исследования были сосредоточены на выявлении природы носителей заряда в проводящих полимеры. В работе [117] продемонстрировано, что влияние межцепочного взаимодействия на эффективную массу носителей заряда

обусловлено природой этилендиоки заместителей. Под их влиянием электроны оказываются более легкими, чем дырки в нелегированном кристалле PEDOT. В [131] исследована плотность состояний для π - π сложенных стопкой кристаллитов PEDOT, сделан вывод об уменьшении расстояния между валентной зоной и биполярной зоной с ростом концентрации носителей заряда.

3.4. Электронная структура комплексов поли(3,4-этилендиэтокситиофена) с полистиролсульфоновой кислотой. Плохо растворимый в воде полимер PEDOT применяется в виде устойчивого водного раствора после сочетания *in situ* с полистиролсульфоновой кислотой (PSS). Раствор (PEDOT:PSS) устойчив и обладает оптическими и электрическими свойствами PEDOT и растворимостью PSS в воде. Затрудняющая использование PEDOT его плохая растворимость в воде, может быть легко преодолена образованием интерполимерного комплекса между PEDOT и PSS, что дает стабильный раствор или дисперсию в воде (широко известную как PEDOT:PSS), позволяя получать полимерные пленки или покрытия [132, 133]. Этот раствор изменяет свою окраску в окислительно-восстановительных реакциях, умеренно прозрачный, обладает хорошей электропроводностью (1–10 См/см) и многими другими важными свойствами PEDOT [100, 134 – 136] и, таким образом, создает широкие предпосылки для его использования в различных электронных устройствах. Компания Bayer AG запатентовала PEDOT:PSS – широко известный под торговой маркой Baytron®. Фирма Agfa Materials, работающая с проводящими полимерными продуктами (известными как Orgacon™), недавно представила разработанные препараты пятого поколения, в том числе сухие повторно диспергируемые гранулы PEDOT:PSS. Они обладают уникальной стабильностью при хранении, которая успешно была использована в коммерческих целях. Раствор PEDOT:PSS широко используется в оптоэлектронных устройствах, таких как фотоэлектрические ячейки, светодиоды, электрохромные дисплеи [137 – 140], как добавки к печатным краскам для струйных принтеров [141] и так далее. Тем не менее, природа взаимодействия между двумя полимерами и, в частности, причина, определяющая сольбилизацию PEDOT в комбинации с PSS, остались до настоящего времени мало исследованными.

В [142] и [143] предпринимались попытки исследовать строение и выяснить природу взаимодействия, формирующую структуру PEDOT:PSS, с помощью спектроскопических и морфологических методов. Авторы этих работ сосредоточили свой интерес на улучшении электропроводящих свойств материала. В работе [144] теоретически и экспериментально исследована природа взаимодействия между цепями PEDOT и PSS, которая, в конечном итоге, приводит к уникальной стабильности дисперсии.

Схематическое изображение интерполимерного комплекса PEDOT:PSS показано на рис. 22. Очевидно, что PSS в этом комплексе служит не только диспергантом PEDOT, но и противопололианионом, компенсирующим заряд основной цепи PEDOT, и определяет первичную структуру комплекса. Вторичная, а также третичная структура этого комплекса, определяется количеством заряженных звеньев EDOT (~6 – 18 повторяющихся единиц), распределенных вдоль цепочки PSS с высокой молекулярной массой, как было предложено в [143].

В [145 – 148] с использованием метода теории функционала электронной плотности выполнены квантовохимические исследования олигомерных, нелегированных политиофенов, но относительно комплексов PEDOT:PSS таких фундаментальных работ мало. В [115, 149] рассмотрено взаимодействие между единичными звеньями стирол сульфоната с небольшими олигомерными единицами EDOT. Эти исследования несколько схематичны, так как взаимо-

действие между двумя мономерными единицами не обязательно передает взаимодействие в больших полимерных системах.

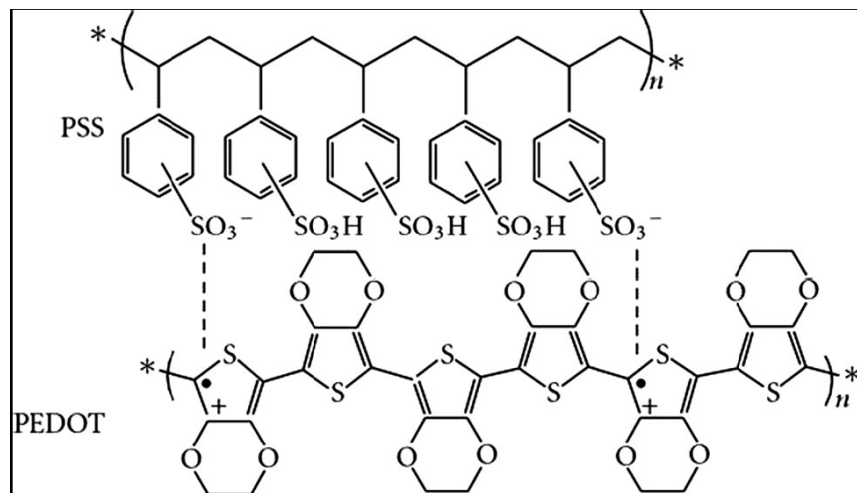


Рис. 22. Схема одного из вариантов взаимодействия между полимерами PEDOT и PSS.

В работе [150] исследования структурных и электронных свойств интерполимерного комплекса в олигомерных формах PEDOT:PSS выполнены в трех аспектах. Вначале находилась оптимальная структура полимерного комплекса, что, на самом деле, и являлось основной задачей всего исследования. Далее вычислялось распределение заряда по сопряженной цепи олигомеров EDOT, что имело решающее значение для определения электростатического взаимодействия, которое задает формирование супрамолекулярной структуры комплекса PEDOT:PSS. И, наконец, вычислялась ширина энергетической щели между HOMO и LUMO, как важный фактор, дающий представление о легкости, с которой электронные плотности могут мигрировать вдоль полимерной цепи. Ширина щели между HOMO и LUMO рассчитывалась отдельно для олигомеров EDOT и SS, и их комплексов PEDOT:PSS, в легированной и нелегированной формах. Вместо больших длинноцепочечных полимерных систем рассматривались олигомеры EDOT и SS с небольшим количеством единичных звеньев.

Так, PEDOT представлялся двумя олигомерами, содержащими три (3EDOT) и восемь (8EDOT) единичных звеньев. Трехзвеньевой олигомер рассматривался в нейтральном состоянии и в состояниях монокатиона (3EDOT^+) и дикатиона (3EDOT^{2+}), а октамерный олигомер PEDOT рассчитывался, помимо нейтрального состояния, в зарядовых состояниях +2 (8EDOT^{2+}) и +4 (8EDOT^{4+}), что необходимо для выявления аспектов формирования поляронных носителей заряда. Для дальнейшего уменьшения размера олигомера 8EDOT из него были удалены этиленоксидные кольца, соединяющие два края тиофеновых единиц. Такая небольшая модификация пространственной структуры не влияет на структуру молекулярных орбиталей и взаимное расположение их энергии, а также на распределение заряда. Раньше в [145] отмечалось, что для олиготиофенов длиннее шести единиц, неограниченный метод дает энергию ниже, чем ограниченный. Это указывает на то, что дикатионы очень коротких олигомеров стабильны в биполярном состоянии, однако для дикатионов более длинных олигомеров конфигурация поляронной пары (два разделенных катион-радикала) вносит значительный вклад в структуру основного состояния. Для установления стабильности синглетного состояния олигомера 8EDOT в дикатионном состоянии он был изучен как в синглетном (функционал RB3LYP), так и в состоянии с

открытой триплетной оболочкой (функционал UB3LYP). Результаты показали, что синглетное состояние более устойчиво (4.3 ккал/моль), чем триплетное.

Вместо PSS рассматривался димер ($2SS^{2-}$) в зарядовом состоянии -2 и тетрамер ($4SS^{4-}$), заряд которого был равен -4.

Равновесные структуры EDOT, $8EDOT^{2+}$ и $8EDOT^{4+}$ имеют плоское строение. Релаксированная структура $8EDOT^{4+}$ показана на рис. 23 а вместе с аналогичными структурами $2SS^{2-}$ и $4SS^{4-}$ (рис. 23 б и в). Установлено, что если анионы $2SS^{2-}$ или $4SS^{4-}$ образуют комплекс с цепью $8EDOT$, то последняя больше не остается плоской, а изгибается, чтобы максимизировать взаимодействие катиона с анионом (рис. 23 г и д). Это указывает на то, что PEDOT и PSS не остаются параллельными друг другу с формированием структуры типа молекулярной проволоки или трубки; скорее, с увеличением длины полимерной цепи и плотности заряда, цепь постепенно закручивается или сворачивается, как это видно из ТЕМ или SEM изображений [150]. Этот результат противоречит данным работы [101], в которой авторы провели теоретические исследования структуры легированного PEDOT в присутствии противоионов PSS с использованием комбинацию методов *ab initio* и молекулярной механики. В этой работе структура PEDOT была заморожена в плоской конформации, что не позволило установить деформацию в катионном остове комплекса.

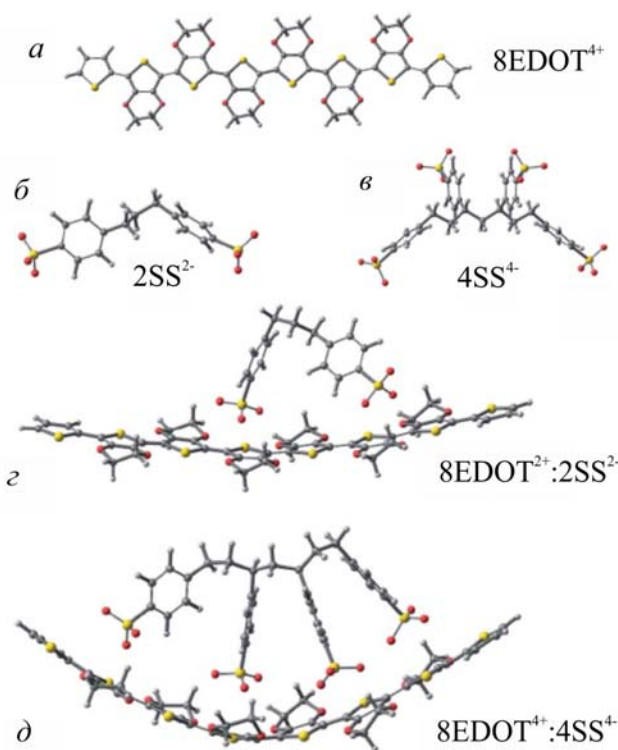


Рис. 23. Оптимизированные структуры цепи из восьми единиц ЕДОТ (тетракаationное состояние) (а); двух единиц $2SS^{2-}$ (дианионное состояние), для которых фенильные группы находятся на максимальном расстоянии друг от друга (б); четыре единицы $4SS^{4-}$ в тетраанионном состоянии, фенильные группы удалены друг от друга (в); образование комплекса между $8EDOT^{2+}$ и дианионом $2SS^{2-}$ ($8EDOT^{2+}:SS^{2-}$), который, в целом, электронейтрален (г); образование комплекса между тетракаationным $8EDOT^{4+}$ и тетраанионом $4SS^{4-}$ ($EDOT^{4+}:SS^{4-}$), который, в целом, электронейтрален. (д).

На рис. 24 а показаны равновесные структуры олигомера $8PEDOT$ с зарядом 0, +2 и +4 в синглетных состояниях, из которого видно, что нелегированный олигомер $8EDOT$ является в значительной степени ароматическим (длина двойных связей $C=C$ составляет 1,38–1,39 Å), в то время как для дикаationа $8EDOT^{2+}$ характерны вклады от хиноидных структур. Длины связей в тетракаationе $8EDOT^{4+}$ свидетельствуют о его хиноидноподобной структуре. В легированном комплексе $8EDOT^{2+}:2SS^{2-}$, заряженные сульфатные группы аниона $2SS^{2-}$ взаимодействуют с фрагментом $8EDOT^{2+}$ с установлением наименьших возможных

расстояний между атомами кислорода двух сульфонатных групп и атомами серы тиофена, которые находятся в интервале от 3,2 до 3,5 Å. Энергия связи $2SS^{2-}$ с $8EDOT^{2+}$ достаточно большая (183.85 ккал/моль).

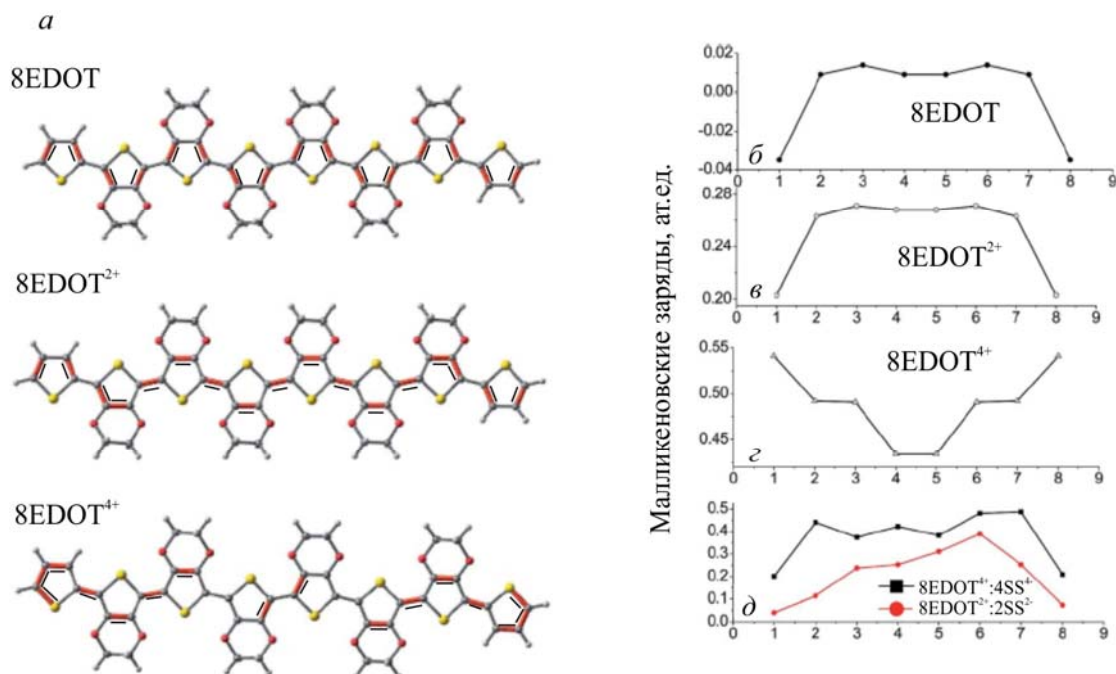


Рис. 24. Альтернирование связей в 8EDOT, 8EDOT²⁺ и 8EDOT⁴⁺ (а). Показаны ароматические двойные связи (1,38–1,39 Å для C=C и 1,70 Å для C=S). Малликеновские заряды в: 8EDOT⁴⁺ (б); 8EDOT²⁺ (в); 8EDOT⁴⁺ (с); 8EDOT²⁺:2SS²⁻ и 8EDOT⁴⁺:4SS⁴⁻ (д).

Взаимодействие между заряженными олигомерами 8EDOT⁴⁺ и 4SS⁴⁻ сильнее по сравнению со взаимодействием пары 8EDOT²⁺ и 2SS²⁻. В комплексе с 8EDOT⁴⁺:4SS⁴⁻, в котором каждая из четырех сульфонатных групп взаимодействует с тиофеновыми фрагментами, энергия связи составляет 629,8 ккал/моль. Для полученных равновесных структур комплексов характерно расположение отрицательно заряженных сульфонатных групп непосредственно возле цепи 8EDOT, на которой накапливаются положительные заряды и самое короткое расстояние между атомом кислорода группы $-SO_3H$ иона 4SS⁴⁻ и атомом серы 8EDOT составляет 3,2–3,6 Å.

Заряды на атомах в неучаствующих в комплексообразовании структурных единицах 8EDOT, 8EDOT²⁺, 8EDOT⁴⁺ и комплексах EDOT²⁺:2SS²⁻ и EDOT⁴⁺:4SS⁴⁻ показаны на рис. 24 б – д. Из распределения заряда в незаряженном фрагменте 8EDOT (рис. 24 б) видно, что для оптимизированной структуры в синглетном состоянии на центральных кольцах цепи заряды незначительные по сравнению с зарядами других колец, с небольшим возрастанием заряда от середины, а затем с резким уменьшением на двух концевых кольцах. Та же тенденция наблюдается для 8EDOT²⁺, хотя в этом случае заряды значительно выше. Например, в 8EDOT²⁺ (рис. 24 в) атомные заряды составляют 0,20, 0,26, 0,27, 0,27, 0,27, 0,27, 0,26 и 0,20 ат. ед. для цепи из восьми тиофеновых звеньев. Это отвечает тому, что согласно рис. 24 а, концевые кольца имеют ароматическую природу, тогда как структура других колец более близка к хиноидной. Явление увеличения заряда от середины к концам цепи особенно

ярко выражено для тетракациона $8EDOT^{4+}$ (рис. 24 *з*), для которого атомные заряды составляют 0,54, 0,49, 0,49, 0,43, 0,43, 0,49, 0,49 и 0,54 ат. ед. для восьми колец соответственно. Такое распределение заряда в катионе свидетельствует о присутствии двух разделенных поляронов на протоположных концах цепи, с разделяющей областью в середине цепи. Рассчитанные заряды на кольцах, после образования комплекса $8EDOT^{2+}$ с димером $2SS^{2-}$ остаются положительными и составляют 0,04, 0,11, 0,24, 0,25, 0,31, 0,39, 0,25 и 0,07 ат. ед. на восьми кольцах соответственно (рис. 24 *д*). Так как анион $2SS^{2-}$ не располагается точно над центром катиона $8EDOT^{2+}$, то распределение заряда в комплексе $8EDOT^{2+}$ с димером $2SS^{2-}$ не симметрично и максимальный положительный заряд сосредоточен на тиофеновых кольцах, которые непосредственно контактируют с $-SO_3H$ группам аниона, что указывает на их сильное взаимодействие и возможность образования срученной или спиральной структуры комплекса. Когда катион $8EDOT^{4+}$ взаимодействует с тетрамером стиролсульфоната, $4SS^{4-}$, происходит еще больший изгиб цепи катиона $8EDOT^{4+}$ (см. рис. 23 *д*), и атомные заряды на кольцах после комплексообразования составляют 0,20, 0,44, 0,37, 0,42, 0,38, 0,48, 0,49 и 0,21 ат. ед. На тиофеновых кольцах, обращенных к сульфонатным группам, заряды имеют максимально большие значения. Так как анион не размещен симметрично относительно центральной части октамера, то общая симметрия в распределении заряда также нарушается.

Молекулярные орбитали всех изученных систем представлены на рис. 25. Из рис. 25 *а* видно, что для орбиталей HOMO и LUMO нейтрального олигомера $8EDOT$ цепь π -сопряжения делокализована по всей длине молекулы, что и следовало ожидать для ароматической системы. Разница энергий орбиталей HOMO и LUMO, согласно расчетам, составляет 2,25 эВ. Для комплекса $8EDOT^{2+}:2SS^{2-}$ энергетический зазор HOMO – LUMO уменьшается до 1,09 эВ, а для комплекса $8EDOT^{4+}:4SS^{4-}$ он равен 0,73 эВ. Систематическое снижение ширины зазора между HOMO и LUMO четко указывает на то, что электронная плотность системы после легирования может легко подвергаться изменениям, и, таким образом, электропроводность для легированных систем повышается с увеличением степени легирования, что соответствует экспериментальным данным. Для комплекса $8EDOT^{2+}:2SS^{2-}$ орбиталь HOMO в основном локализована на части $8EDOT$ с небольшим вкладом от $-SO_3H$ групп аниона, тогда как орбиталь HOMO-1 в основном локализована на анионной части. Орбитали LUMO и LUMO+1 почти всецело локализованы на фрагменте $8EDOT^{2+}$ (рис. 25 *в*). Для комплекса $8EDOT^{4+}:4SS^{4-}$ характерна локализация HOMO и HOMO-1 на части $8EDOT^{4+}$, в то время как незанятые орбитали LUMO и LUMO + 1 преимущественно сконцентрированы на фрагменте $4SS^{4-}$ (рис. 25 *в*).

Моделирование также установило наличие разделенных поляронов в цепи $8PEDOT$. Тем не менее, в сильно легированных системах, таких как $PEDOT:PSS$, биполяроны, скорее всего, присутствуют в качестве носителей тока, как это было установлено в работах [151, 152]. Экспериментальные результаты, полученные в [150] не совпадают полностью с данными теоретических расчетов, но следует помнить, что квантовохимические исследования проводятся с использованием очень маленькой цепи $8EDOT$ и без учета влияния растворителя. Следовательно, нельзя ожидать, что все теоретически полученные данные будут идеально соответствовать опытным. Тем не менее, результаты теоретических расчетов показали факт существенного взаимодействия между двумя полимерами, что в конечном итоге приводит к уникальной стабильности структуры такой, как комплекс $PEDOT$ и PSS .

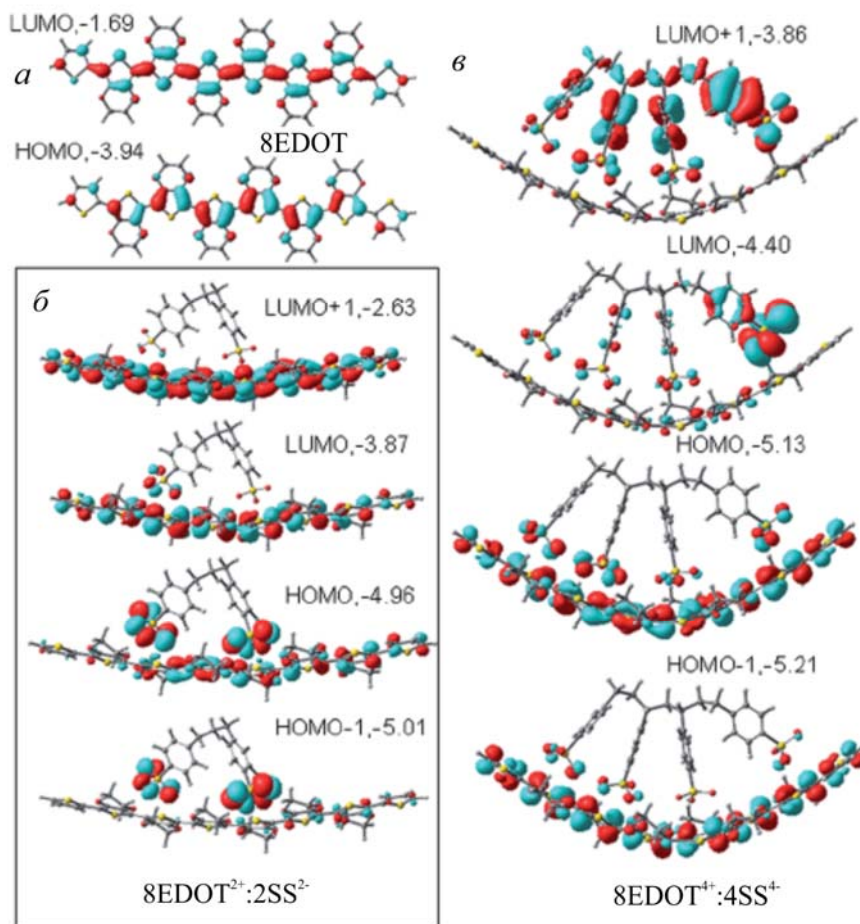


Рис. 25. Структура HOMO и LUMO олигомера 8EDOT (*a*); структура HOMO-1, HOMO, LUMO и LUMO+1 в комплексе $8EDOT^{2+}:2SS^{2-}$ (*б*); структура HOMO-1, HOMO, LUMO и LUMO+1 в комплексе $8EDOT^{4+}:4SS^{4-}$ (*в*). Знаки волновых функций молекулярных орбиталей передаются разными оттенками серого цвета. Энергии орбиталей приведены в эВ.

Квантовохимические расчеты позволили подробно установить геометрию и распределение заряда в комплексах. Эти сведения были косвенно установлены ранее из разных, в основном экспериментальных исследований, но не из теоретических положений.

Для выяснения влияние катион-анионного взаимодействия на изгиб цепи полимерного комплекса, были рассчитаны спектры поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах дикатиона $8PEDOT^{2+}$, комплексов ($8PEDOT^{2+}:2SS^{2-}$) и $8PEDOT^{4+}:4SS^{4-}$ (рис. 26) [150].

Анализ электронных переходов, рассчитанных в рамках методологии TD-DFT [153], показал, что наиболее интенсивный переход в рассматриваемых комплексах происходит при длине волны 900 нм с силой осциллятора больше тех, что соответствует электронному переходу из HOMO на LUMO в полимере. Для плоского $8PEDOT^{2+}$ без $2SS^{2-}$ (рис. 24 *a*), имеются два пика при длинах волн (λ) \sim 300 и 415 нм, которые обусловлены переходами из HOMO на LUMO+2, с HOMO-1 на LUMO+1 и с HOMO-4 на LUMO+2 орбитали. Эти пики практически сохраняются без изменения и в комплексе $8PEDOT^{2+}:2SS^{2-}$ (рис. 26 *б*), но они

сдвигаются и перекрываются с пиками от других слабых переходов с внутренних занятых молекулярных орбиталей на LUMO или LUMO+1, или LUMO+2 орбитали, что на кривой зависимости силы осциллятора от λ создает горб в области 300–400 нм в спектре изогнутого тетракаатиона комплекса $8\text{PEDOT}^{4+}:\text{4SS}^{4-}$. В то же самое время, некоторые переходы с внутренних занятых орбиталей на LUMO+1 орбиталь реализуются в искривленном дикаатионном комплексе $8\text{PEDOT}^{2+}:\text{2SS}^{2-}$ и изогнутом тетракаатионном $8\text{PEDOT}^{4+}:\text{4SS}^{4-}$ комплексе, что дает пики в области 550–650 нм. В результате впадина в спектре в области 500–600 нм постепенно исчезает и появляется уширенный горб при λ выше 500 нм для тетракаатионного комплекса (рис. 26 в). Сравнение результатов теоретически рассчитанных спектров с экспериментальными данными, а также с результатами предыдущих исследований, дает хорошее согласие. Полосы при более низких длинах волн (370 и 415 нм) относятся к переходу $n - \pi^*$ в полимере, а широкий горб выше 900 нм приписывается биполярному переходу [149, 151]. Наличие широкого горба, относящегося к биполярному состоянию, указывает на высокую проводимость образцов. Более того, постепенное расширение биполярного горба в полимерном комплексе также сопровождается взаимодействиями макроионов и это связано с относительным изгибом всего фрагмента PEDOT. Так как полимерный комплекс изгибается постепенно, вырождения разных одноэлектронных уровней энергии снимается и происходит несколько более слабых переходов в области 500–600 нм, что приводит к расширению биполярного пика. В более ранних экспериментальных исследованиях установлены аналогичные изменения в спектрах поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях с увеличением степени катион-анионного взаимодействия в системе PEDOT:PSS [143, 154]. Теоретическое моделирование спектров поглощения позволяет понять природу электронных переходов и последующие изменения, происходящие при взаимодействии PEDOT с противоионом и факт формирования изогнутой или спиральной полимерной структуры.

При сравнении результатов квантовохимических расчетов с экспериментальными данными по спектрах поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях следует учитывать, что они только качественно сопоставимы, потому, что, в отличие от сильно конъюгированного комплекса PEDOT:PSS высокой молекулярной массы, теоретические модели ограничены только восемью структурными единицами. Кроме того, влияние растворителя в теоретическом моделировании не учитывалось, что также может привести к некоторым отклонениям от экспериментально полученных спектров. Тем не менее, электронные переходы в исходном полимере и в модельных комплексах EDOT:PSS в значительной степени сопоставимы.

Подводя итог, отметим, что квантовохимические исследования показали, что: (1) молекулы олигомеров EDOT и SS не остаются параллельными друг другу после полимеризации, а скорее, с увеличением длины цепи, последняя постепенно изгибается вокруг анионной единицы SS; (2) распределение заряда в комплексах олигомеров EDOT и SS свидетельствует о присутствии двух разделенных поляронов на двух концах цепи, а асимметрия в распределении заряда также предполагает наличие изогнутой спиральной структуры образованного комплекса; (3) анализ структуры молекулярных орбиталей комплексов $8\text{PEDOT}:\text{2SS}$ и энергетического зазора между HOMO и LUMO указывают на сильную проводящую природу комплексов; (4) моделируемые оптические спектры очень похожи на экспериментально полученные спектры и подтверждают проводящий характер PEDOT:PSS.

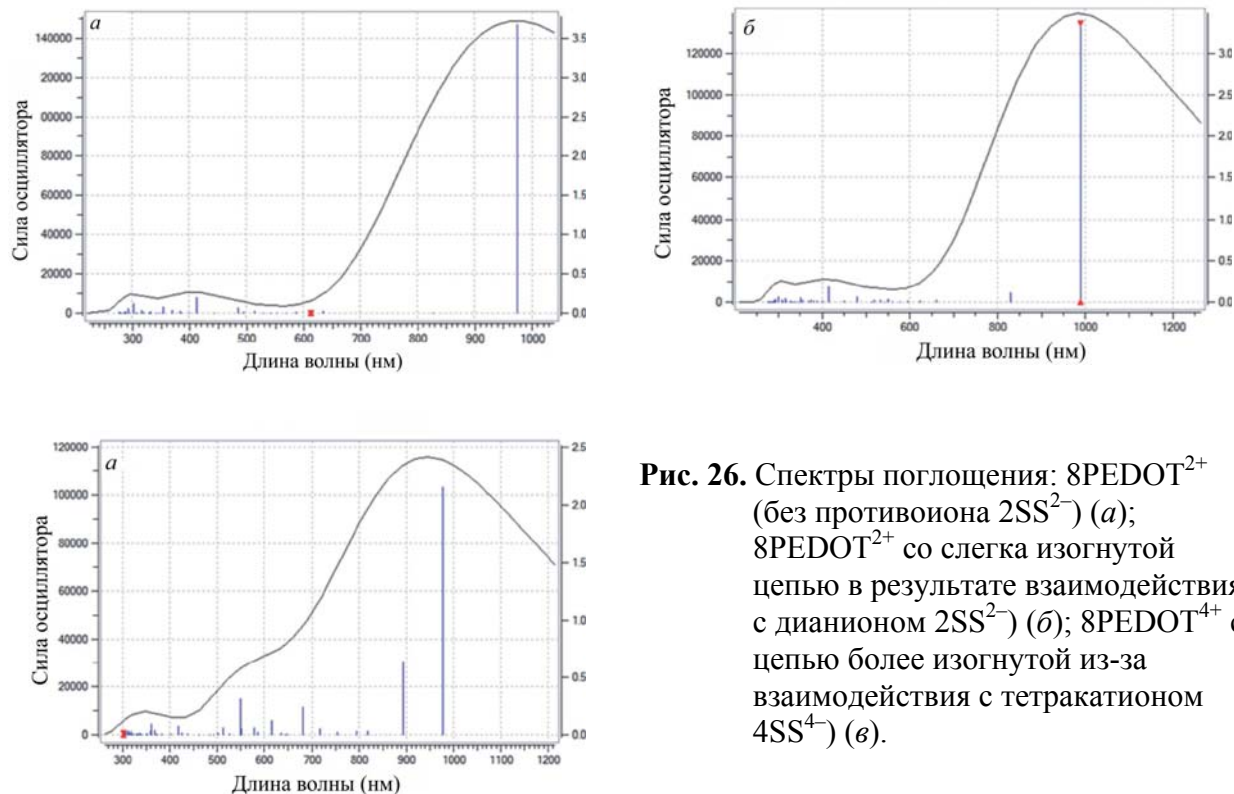


Рис. 26. Спектры поглощения: 8PEDOT²⁺ (без противоиона 2SS²⁻) (а); 8PEDOT²⁺ со слегка изогнутой цепью в результате взаимодействия с дианионом 2SS²⁻) (б); 8PEDOT⁴⁺ с цепью более изогнутой из-за взаимодействия с тетракатионом 4SS⁴⁻) (в).

Таким образом, можно сказать, что PEDOT является одним из наиболее изученных проводящих полимеров в настоящее время. Его роль в органической электронике невозможно переоценить. Некоторые из расчетов, упомянутые выше, описали структурные и электронные свойства PEDOT. Тем не менее, есть ряд оставшихся вопросов о физике этого полимера. Например, большинство расчетов полимерных цепей, проводится при температуре 0 К, в то время как реальный эксперимент происходит при температуре окружающей среды. Кроме того, влияние методов расчета, таких как выбор функционала не до конца понятен и некоторые полученные результаты могут быть поставлены под сомнение.

4. Гибридные органо-неорганические фотовольтаики

Гибридные органо-неорганические фотовольтаики (hybrid organic-inorganic photovoltaics, HOPV) в настоящее время привлекают пристальное внимание в связи с конструированием устройств преобразования солнечной энергии в электричество. Они, по вполне обоснованным предсказаниям, позволят достичь приемлемой экономической эффективности и подходящих для широкой эксплуатации показателей. HOPV обладают рядом преимуществ по сравнению с чисто органическими фотоэлектрическими элементами, а именно: им присуща определенная, неизменная при эксплуатации, морфология, высокая удельная площадь поверхности раздела неорганической и органической фаз. Тем не менее, необходимы дальнейшие исследования и инновации, чтобы понять, как устроены органо-неорганические интерфейсы на наноуровне и, что необходимо сделать для достижения максимальных показателей эксплуатируемых устройств. Основная цель дальнейших исследований в области фотоэлектронных элементов на основе HOPV архитектуры – сборка высокоупорядоченных функциональных слоев на интерфейсе между неорганической и органической составляющими. Основное внимание при разработке органо-неорганических

СЭ сосредоточено на исследовании свойств объемных гетеропереходов (bulk-heterojunction, BHJ) между органической и неорганической фазами, сенсibilизированных красителем солнечных элементах (dye-sensitized solar cell, DSSC), и твердотельных солнечных элементах, сенсibilизированных красителем (ssDSSCs).

СЭ на основе органических соединений присущи некоторые свойства, отличающие их от солнечных элементов на основе кремния, или других полупроводников неорганической природы. Органические фотовольтаики (organic photovoltaics, OPV) могут обеспечить производство электричества по более низкой цене, чем их неорганические аналоги. Основной причиной этого является то, что производство СЭ может быть выполнено с использованием процессов печати. Это возможно только в том случае, если материал растворим в воде или другом растворителе, что позволяет использовать гибкую фотоэлектрическую технологию с применением быстрых процессов печати и простой техники, с учетом наличия достаточного количества соответствующего материала. Кроме того, высокие коэффициенты поглощения, типичные для органических материалов, позволяют поглощать падающий на СЭ весь свет в диапазоне несколько сотен нанометров [155]. Так как коэффициент поглощения зависит не только от природы материала поглощающего слоя, но и от длины волны света, что определяется глубиной проникновения электромагнитного излучения определенной длины волны в объемную фазу материала.

С другой стороны, в органических СЭ подвижность носителей заряда мала и, следовательно, коэффициент эффективности преобразования энергии также не высок [156].

Самые первые органические фотовольтаики состояли из одного органического слоя, помещенного между двумя металлическими электродами. С использованием таких структур были получены только очень низкие длины диффузии экситонов, что, следовательно, и приводит к плохой диссоциации экситонов [157].

В устройстве, состоящем из двух слоев – донорного и акцепторного материалов, имеется планарный интерфейс, на котором происходит разделение зарядов. Это улучшает функцию СЭ и, таким образом, эффективность всего устройства. Диссоциация экситона становится возможной благодаря достаточно большой разнице в энергетических уровнях донорного и акцепторного слоев. Таким образом, необходимо соответствующее выравнивание уровней энергии. Бислой окружен двумя электродами, чьи рабочие функции также должны соответствовать энергиям НОМО донора и LUMO акцептора, что позволяет локализовать заряды на соответствующих электродах [157]. Схема фотогенерации, происходящей в двухслойном СЭ, показана на рис. 27. Поглощение фотона может происходить как в донорном, так и в акцепторном слоях.

При объемном гетеропереходе донорные и акцепторные материалы находятся в тесном контакте, в то время как в двухслойном планарном гетеропереходе, слои соприкасаются по поверхности раздела фаз. Распределение одного материала по объему другого приводит к увеличению активной площади соприкосновения и одновременно к переходу от двумерного интерфейса к трехмерному. Это также дает увеличение вероятности того, что неустойчивые экситоны могут достигнуть границы раздела, где происходит их диссоциация. Несмотря на простоту получения объемного гетероперехода (объемный гетеропереход солнечной ячейки может быть приготовлен с использованием растворов) механизм работы устройства с BHJ достаточно сложен и поэтому еще не понят до конца.

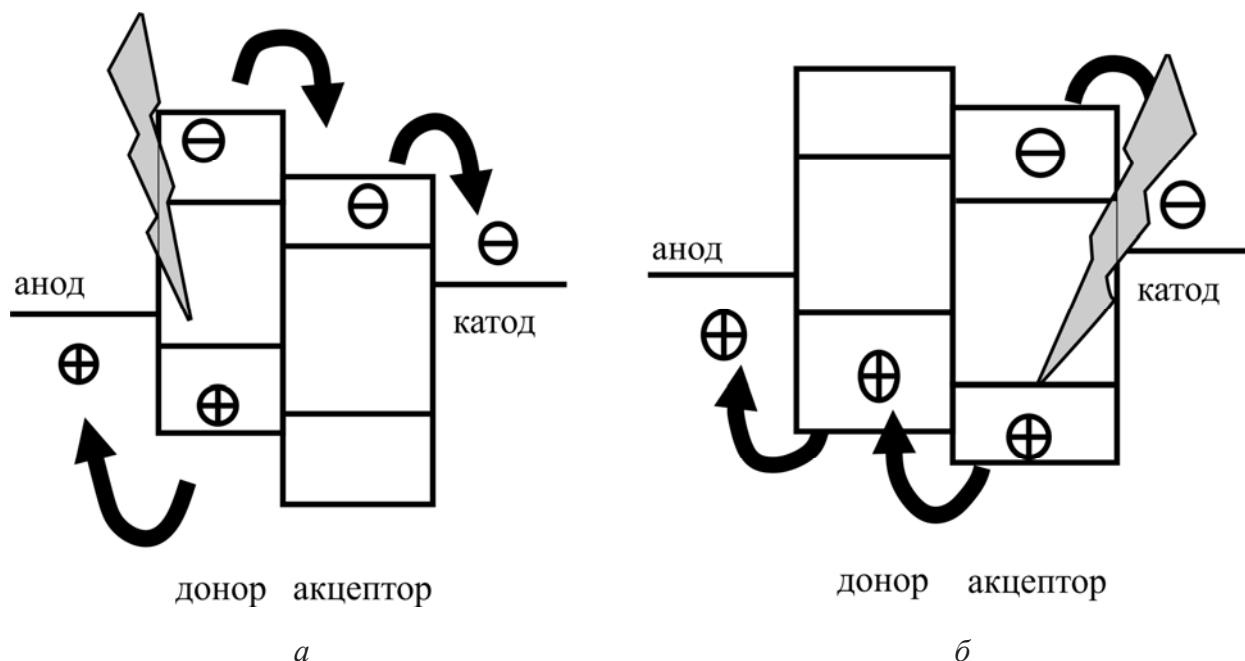


Рис. 27. Фотогенерация электрона из материала донора (а) или материала акцептора (б).

Эффективность СЭ с планарным гетеропереходом составляет 4 – 6 % [157]. В работе [158] было показано, что эффективность преобразования энергии в СЭ с объемным гетеропереходом может достигать 10 – 15 %. Наивысший показатель эффективности преобразования мощности в настоящее время превысил 11 % [159].

Базовая структура СЭ с ВНГ может рассматриваться как система, состоящая из множества крошечных $p-n$ переходов, которые взаимосвязаны в трехмерном пространстве [160]. Структуры двухслойного и объемного гетеропереходов представлены на рис. 28.

В настоящее время существует три типа фотовольтаиков с объемным гетеропереходом на основе полимеров: полимер-фуллереновая смесь, смесь полимер-полимер и смесь полимер-нанокристалл [155].

Последнее поколение органических и гибридных органо-неорганических фотоэлектрических элементов можно разделить на три основных типа ячеек: плоские гетеропереходные ячейки, объемные гетеропереходные ячейки и солнечные элементы, сенсibilизированные красителем. Сенсibilизированные красителем солнечные элементы, Гретцель-ячейки, названные в честь М. Гретцеля, пионера в области сенсibilизированных красителем СЭ, значительно отличаются от СЭ на гетеропереходах как по принципу их работы, так и по структуре устройств [161]. Структура и механизм работы сенсibilизированного красителем СЭ будут рассмотрены ниже.

4.1. Общие свойства органо-неорганических фотовольтаиков. В гибридных органо-неорганических СЭ органические материалы, сопряженные полимеры или маленькие молекулы, поглощают свет и выступают в роли доноров электронов и дырок. Неорганическая составляющая в гибридных СЭ используются в качестве акцептора и переносчика электронов.

По эффективности преобразования излучения Солнца в электричество устройства, содержащие органические материалы, пока не могут конкурировать с СЭ 1-го или 2-го поколений (кремний). Тем не менее, гибридные органо-неорганические солнечные элементы объединяют преимущества как неорганических, так и органических материалов, что

позволяет их использовать для многих целей. Преимуществами неорганических материалов являются их стабильность и высокая подвижность носителей, в то время как органическим материалам присуща низкая стоимость изготовления, гибкость, удобство обработки, невысокий вес, улучшенное светопоглощение в широком диапазоне длин волн и возможность регулировки ширины запрещенной щели при изменении структуры [158].

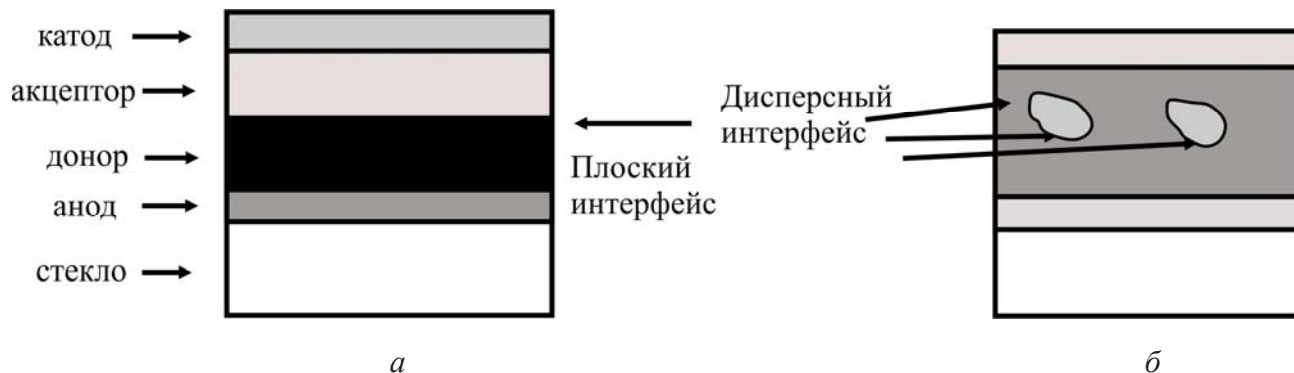


Рис. 28. Структуры солнечных элементов на основе плоского гетероперехода (*a*) и объемного гетероперехода (*б*).

Гибридные СЭ стали представлять большой интерес, поскольку их эффективность преобразования энергии значительно увеличилась в последнее время. Общая производительность устройства зависит от электронной структуры неорганического компонента. Одна из целей при создании СЭ заключается в том, чтобы найти оптимальную электронную структуру неорганического акцептора. К настоящему времени с этой целью исследованы четыре типа материалов: соединения кадмия (CdTe), кремний, наночастицы оксидов металлов и наночастицы с низкой шириной ЗЗ [162]. Принцип работы гибридного СЭ проиллюстрирован на рис. 29, а соответствующая энергетическая схема гетероперехода представлена на рис. 30.

На рис. 29 связанная электронно-дырочная пара (экситон) представлена парой соприкасающихся окружностей (электроны обозначены пустыми окружностями, дырки – темными окружностями), а процессы диссоциации и дрейфа носителей к электродам изображены стрелками. Прямые стрелки передают перемещение электронов и дырок под действием внутреннего электрического поля, а изогнутые стрелки относятся к переходам электронов и дырок между донорным и акцепторным материалами и их транспорту к электродам.

Формально, уровень НОМО является для органических полупроводников тем, что потолок валентной зоны для неорганических полупроводников, и такая же аналогия существует между уровнем LUMO и дном зоны проводимости в твердом теле. Использование неорганического компонента вместо органического материала дает возможность контролировать морфологию межфазной границы. Наличие органической и неорганической фаз необходимо для эффективного сбора солнечного света, так как их диапазоны поглощения дополняют друг друга [163].

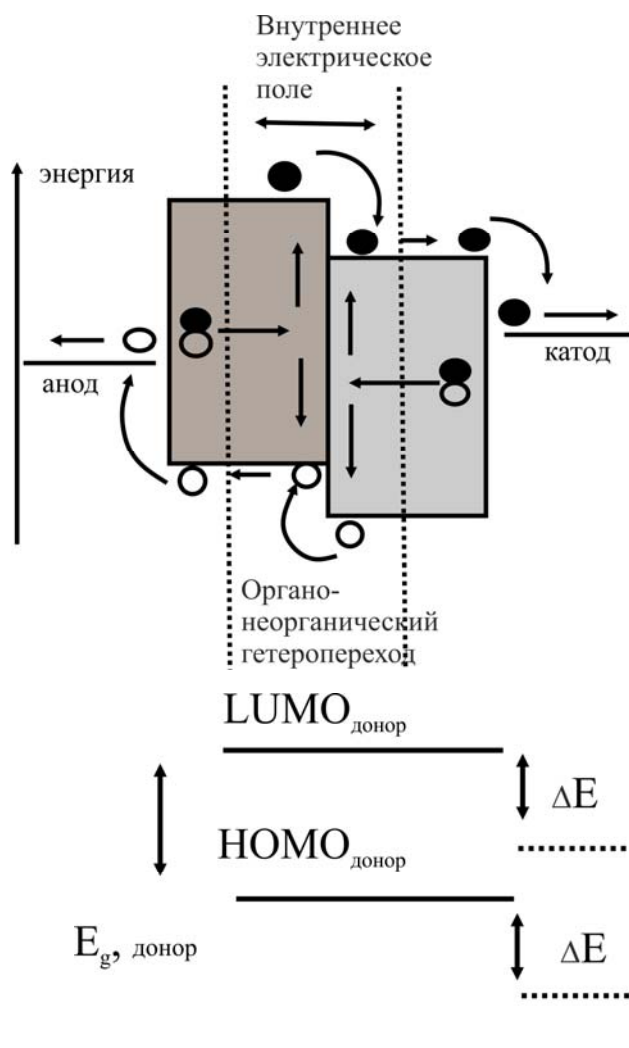


Рис. 29. Принципиальная схема работы гибридного СЭ, которая демонстрирует диссоциацию экситонов и перенос заряда. Процессы передачи электрона и дырки обозначены стрелками [164].

Рис. 30. Общая диаграмма энергетических зон гетероперехода гибридной солнечной ячейки [162]. E_g – ширина запрещенной щели, VBM – потолок валентной зоны; CBM – дно зоны проводимости

4.2. Сенсibilизированные красителем СЭ. Сенсibilизированный красителем солнечный элемент и ЭГ, представляет собой фотоэлектрохимическую систему, состоящую из фотоэлектрода и каталитического электрода, между которыми находится электролит. Несмотря на то, что ЭГ рассматривался ранее в разделе, посвященном классификации солнечных элементов по принципу действия, тут его свойства описаны как типичного представителя органо-неорганического СЭ. Эффективность ЭГ зависит от многих факторов: морфологических свойств поверхности полупроводников, спектра поглощения красителей и электрических свойства электролита. Первый DSSC с эффективностью от 7 до 7,9 % разработан в 1991 г. [165]. К 2009 г. самая высокая электрическая эффективность преобразования DSSC составила 11,4 % с рутениевым сенсibilизатором, обладающим высокой способностью к поглощению солнечного света [166]. Солнечные элементы, сенсibilизированные порфирином, с окислительно-восстановительным электролитом на основе кобальта (Co^{+2}/Co^{+3}) показал эффективность 12,3 % под действием эталонного имитатора солнечного излучения AM1,5 [167].

СЭ типа DSSC состоят из нанокристаллического диоксида титана с широкой запрещенной зоной, покрытого красителем. Использование комплексов рутения в качестве фотосенсибилизатора связано со множеством проблем, такими как их высокая стоимость, сложный синтез, а также относительная токсичность. Чистые органические красители по сравнению с их комплексами с металлами обладают более высоким коэффициентом поглощения, что позволяет сэкономить количество используемого красителя и уменьшить толщину полупроводниковой пленки [168]. Принцип действия DSSC основан на электрохимической реакции, в которой активные вещества непрерывно регенерируются. Наночастицы TiO_2 , покрытые красителем, поглощают УФ и видимое солнечное излучение, вызывая инжекцию электронов в зону проводимости TiO_2 , в то время как ионы в электролите поглощают электроны из другого электрода с регенерацией красителя.

Устройство DSSC состоит из прозрачной стеклянной подложки, покрытой проводящим слоем оксида олова, легированного индием или фтором, слой мезопористого оксида (обычно TiO_2), мономолекулярного слоя красителя (как правило, рутениевые комплексы), электролита (органический растворитель, содержащий окислительно-восстановительный медиатор, такой как, например, йодид/трийодидная пара, I^-/I_3^-) для восстановления красителя и регенерация самого электролита, и противоэлектрода (катода), который обычно представляет собой платину, чтобы катализировать реакцию регенерации окислительно-восстановительной пары и собирать электроны [169].

4.3. Твердотельные СЭ, сенсibilизированные красителем, на основе перовскита. При создании сенсibilизированного красителем СЭ, исключающего использование дорогих материалов, таких как рутений и платина, возникают определенные трудности. Утечка и испарение растворителя в DSSC на основе жидкого электролита приводит к снижению устойчивости при любых погодных условиях [165]. В твердотельном СЭ, сенсibilизированном красителем (ssDSSC), в котором жидкий электролит заменен твердотельным транспортирующим материалом с дырочной проводимостью (hole transporting material, НТМ), процессы электрон-дырочной генерации и рекомбинации аналогичны процессам в ячейке Гретцеля.

Электроны, полученные в результате фотовозбуждения красителя, переносятся в зону проводимости TiO_2 . Исходное состояние красителя после возбуждения восстанавливается путем переноса электронов из полупроводника с дырочной проводимостью, который впоследствии регенерируется на противоположном электроде. Затем цепь замыкается миграцией электронов через внешнюю нагрузку [170]. Большинство сенсibilизаторов, используемые в ssDSSC, поглощают только в УФ и видимой областях солнечного спектра. В идеале, сенсibilизатор должен поглощать электромагнитное излучение, как видимой, так и ближней ИК-областях, потому что примерно 40 % солнечного излучения приходится на УФ и видимую области спектра и около 60 % – на ближнюю инфракрасную область.

Перовскитные СЭ получили свои названия от типа кристаллической структуры титана кальция (CaTiO_3). Эта структура может быть описана с формулой ABX_3 , где X представляет собой анион, а A и B – катионы разных размеров [168]. СЭ на основе перовскита обычно содержит перовскит в качестве поглотителя и чаще всего гибридный органо-неорганический материал на основе галогенидов свинца или олова, выполняющего роль светосборного активного слоя.

Перовскиты легко изготавливаются, обладают приемлемым коэффициентом поглощения солнечного излучения, высокой подвижностью носителей тока, а также низкой скоростью их безызлучательной рекомбинации.

Природный перовскит – сравнительно редкий минерал похожий по консистенции на сухую глину. Он состоит из микрочастиц слабо искаженной кубической формы. Каждый микрочастица сформирован атомами титана, находящимися в узлах решетки, а в центрах псевдокубов находятся атомы кальция. Атомы кислорода образуют вокруг атомов титана практически правильные октаэдры, которые немного развернуты и наклонены относительно идеальных положений. Аналогичная кристаллическая структура (структура перовскита) присуща галогенидам, которые формируются в процессе импрегнирования (пропитки) металлоорганическим прекурсором – раствором галогенида тяжелого металла (например, хлорида или бромида свинца), смешанным с органическим галогенидом (типа хлорида, йодида или бромида метиламмония) некоторых пористых материалов. Критическим для формирования кристаллов является присутствие в таком прекурсоре галогенид-ионов (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) [171].

В работе [171] экспериментально обнаружено, что галогениды с кристаллической структурой, как у природного перовскита, позволяют достичь высокой степени преобразования солнечного излучения в фототок. Расчетное значение КПД СЭ на основе перовскитов составляет 25 %, как у лучших образцов солнечных элементов первого поколения, и этот уровень по обоснованным предсказаниям вскоре будет преодолен [29].

Впервые в качестве поглотителя солнечного излучения были использованы галогениды с кристаллической структурой перовскита в процессе усовершенствования ЭГ с целью увеличения их КПД [172]. В работе [172] металлоорганический перовскит был представлен как новый тип пигмента. Однако после измерения коэффициента оптического поглощения металлоорганического перовскита (МОП), значительно превышающего аналогичные величины органических красителей (на два порядка в диапазонах видимого света и ближнего ультрафиолета), СЭ на основе МОП были выделены в самостоятельное направление солнечной фотовольтаики [172 – 177].

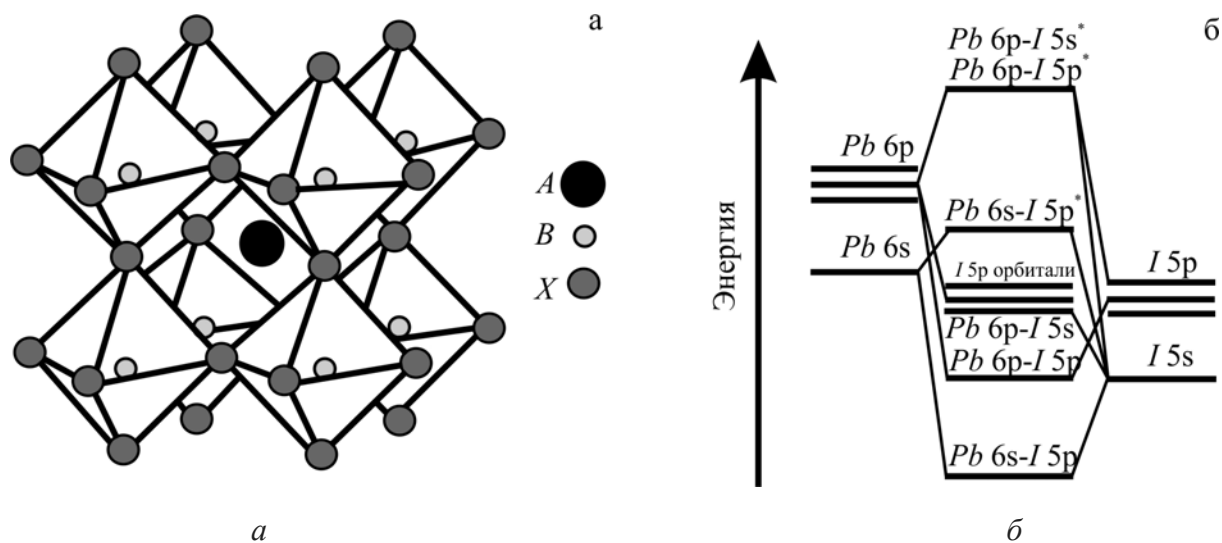


Рис. 31. Кристаллическая структура синтетического перовскита с металлоорганическими катионами (A , B) и анионами (X) (а). Энергетическая структура одноэлектронных уровней энергии в металлоорганическом перовските на примере $CH_3NH_3PbI_3$, сформированная энергетическими уровнями катион-анионного кластера $[PbI_6]_4$ [178, 179].

МОП – это материалы с химической формулой ABX_3 и определенным типом кристаллической структуры, показанным на рис. 31 а. Обычно элементы A и B называют катионами, а элемент X – анионом. Для металлоорганических перовскитов в качестве катиона A выступают органические соединения типа метиламмония ($CH_3NH_3^+$), формамина ($NH_2CH=NH_2^+$) и гуанидина ($(NH_2)_3C^+$) с ионными радиусами от 0,18 до 0,23 нм. В качестве меньшего катиона B используют тяжелые металлы Pb, Ge, Eu, Cu либо Sn с ионными радиусами от 0,07 до 0,12 нм. В качестве аниона обычно применяют F^- , Cl^- , Br^- , I^- с ионными радиусами от 0,13 до 0,22 нм. Структура одноэлектронных уровней энергии металлоорганического перовскита представлена на рис. 31 б.

Поскольку геометрические размеры катионов и анионов варьируются в широких пределах, то и кристаллическая структура МОП может быть различной: кубической, орторомбической тетрагональной и т.д. Однако один и тот же кристалл может обладать несколькими кристаллографическими структурами (что является одним из важных недостатков этого материала, как основного в СЭ), а фазовый переход между ними осуществляется при повышении температуры (обычно $T > 60^\circ C$) из-за низкой энергии кристаллической решетки [180]. Помимо прочего, перовскиты могут координироваться в различных плоскостях, включая 3D-, 2D-, 1D- и 0D структуры [181]. В частности эта особенность побудила исследовать влияние пространственного ограничения на физические свойства слоистых неорганических перовскитов: экситонное излучение, высокую подвижность зарядов, нелинейную оптику со сверхбыстрым откликом и поляритонное излучение [181].

Интерес к МОП обусловлен не только наличием фотоэффекта, но и другими достоинствами. Среди них главным является высокое оптическое поглощение, которое позволяет тонкопленочному экситонному СЭ на основе МОП поглощать большую часть солнечного света без использования светоулавливающих структур [171]. Для некоторых СЭ в ближнем УФ-диапазоне коэффициент достигает значений порядка 10^6 см^{-1} , что соответствует глубине проникновения излучения всего на 10 нм при длине волны 300 нм [178, 179]. Эта особенность определяется структурой 3D сложного кристалла. Основной вклад в ее формирование вносит неорганический кластер BX_3 , в то время как органический катион A не оказывает существенного влияния. В частности для наиболее популярного перовскита $CH_3NH_3PbI_3$ валентная зона формируется σ -связями Pb $6s$ – I $5p$, а зона проводимости – π -связями Pb $6p$ – I $5p$ и σ -связями Pb $6s$ – I $5s$ (рис. 31 б) [182, 183]. Расчеты методом функционала плотности и экспериментальные значения показателей поглощения указывают на прямые электронные переходы [184, 185]. При этом, учет спин-орбитального взаимодействия уменьшает эффективную ширину 3D [185].

Возможности современной химии позволяют синтезировать перовскиты при комнатной температуре, для чего достаточно комбинировать варианты катионов и анионов. Это стимулировало проведение масштабных экспериментов по определению ширины 3D различных МОП для поиска оптимальных вариантов. Методом фотоэлектронной спектроскопии были исследованы энергетические уровни и построены схемы оптических переходов в МОП различного химического состава. 3D МОП может варьировать от 3,1 до 1,1 эВ, что наиболее предпочтительно для органической фотовольтаики, особенно для батарей с параллельным разделением спектра. Как уже отмечалось, с увеличением размера катиона A ширина 3D практически не изменяется, а существенное увеличение ее (от 1,4 до 2,2 эВ) происходит в виду неизбежного влияния радиуса катиона на кристаллографическую структуру согласно правилу Гольдшмидта. Таким образом, наибольший вклад в изменение

ширины λ вносят вариации состава неорганической части МОП; добиться ее изменения в 0,4 эВ можно комбинацией катионов Pb и Sn в одном кристалле, а изменения в 1,6 эВ – комбинацией анионов [174].

Эволюция солнечных элементов на основе МОП отражает усилия технологов и исследователей, направленные на повышение КПД и срока службы дешевых СЭ экситонного типа, для которых коммерческая стоимость изначально оценивалась бы намного ниже конкурентных аналогов [172, 175 – 179].

Интерес исследователей к органо-неорганическим кристаллическим материалам, таким как МОП, появился с выходом работы [172] о жидкостном фотоэлектрохимическом элементе типа ЭГ с МОП в качестве пигмента, в которой был заявлен КПД 3,8 %. Несмотря на то, что используемая авторами схема было предложена ранее, ее недостатком оставалось то, что материал с дырочной проводимостью (МДП), а именно, жидкий полярный электролит, за несколько минут растворял ионные кристаллы МОП. На протяжении нескольких последующих лет было предложено несколько научных и технологических новшеств, направленных на усовершенствование СЭ на основе МОП, приведших к повышению их КПД до 12,3 % [186].

В 2013 г. были созданы СЭ на основе МОП, для которых КПД был поднят до более, чем 15 %. В этих элементах был осуществлен переход от электрохимической структуры ЭГ к тонкопленочным диодным структурам типа $p-i-n$ -структурам, в которых в качестве инверсионного слоя (i) выступал МОП, а слоями p - и n - были слой материала с электронной проводимостью (МЭП) и слой МДП [178]. В $p-n$ структурах тонкий слой МОП является одновременно и поглощающим, и МДП-слоем, а в качестве МЭП выступает комбинация твердого и пористого диоксида титана с МОП, импрегнированным в пористый слой (см. рис. 32 а и б).

Процесс изготовления слоистых элементов (нанесение слоев ИТО, FTO, МЭП и МДП, металлических контактов, да и самого поглощающего слоя) не вызывает особых технологических сложностей, и его этапы были отработаны еще при создании тонкопленочных СЭ второго поколения. Эти этапы суть послойное атомное осаждение, одно- и двухшаговый спин-коутинг (one and two-stage spin-coating) – метод, использующий центробежные силы, осаждение из жидкой или газовой фазы (liquid or vapor deposition) [187], а также осаждение одновременно из жидкой и газовой фаз (liquid-vapor deposition) [188]. Наряду с этим, относительно простой процесс кристаллизации МОП, занимающий от нескольких минут до нескольких часов, в инертной атмосфере с температурой, близкой к комнатной [179, 181, 188], позволил получать слои различных толщин (сотни нанометров) с высокой степенью кристалличности, низкой концентрацией дефектов и ловушек с улучшенными электрооптическими свойствами.

Практическая значимость СЭ на основе МОП увеличилась благодаря развитию технологии нанесения на перовскит гибких и стабильных слоев МЭП и МДП, таких как PEN (полиэтилен нафталат) или PEDOD:PSS, а также слоев с объемным гетеропереходом. Эти технологии используются для создания $p-i-n$ структур (рис. 32 б), а также тандемных структур (рис. 32 в), в которых перовскит и слой с гетеропереходом имеют существенно разные ширины λ [176, 189 – 191]. Так как в таких структурах осуществляется последовательное разделение солнечного спектра, они являются аналогами двухпереходных СЭ на многокомпонентных полупроводниках, причем их стоимость меньше, по крайней мере, на порядок.

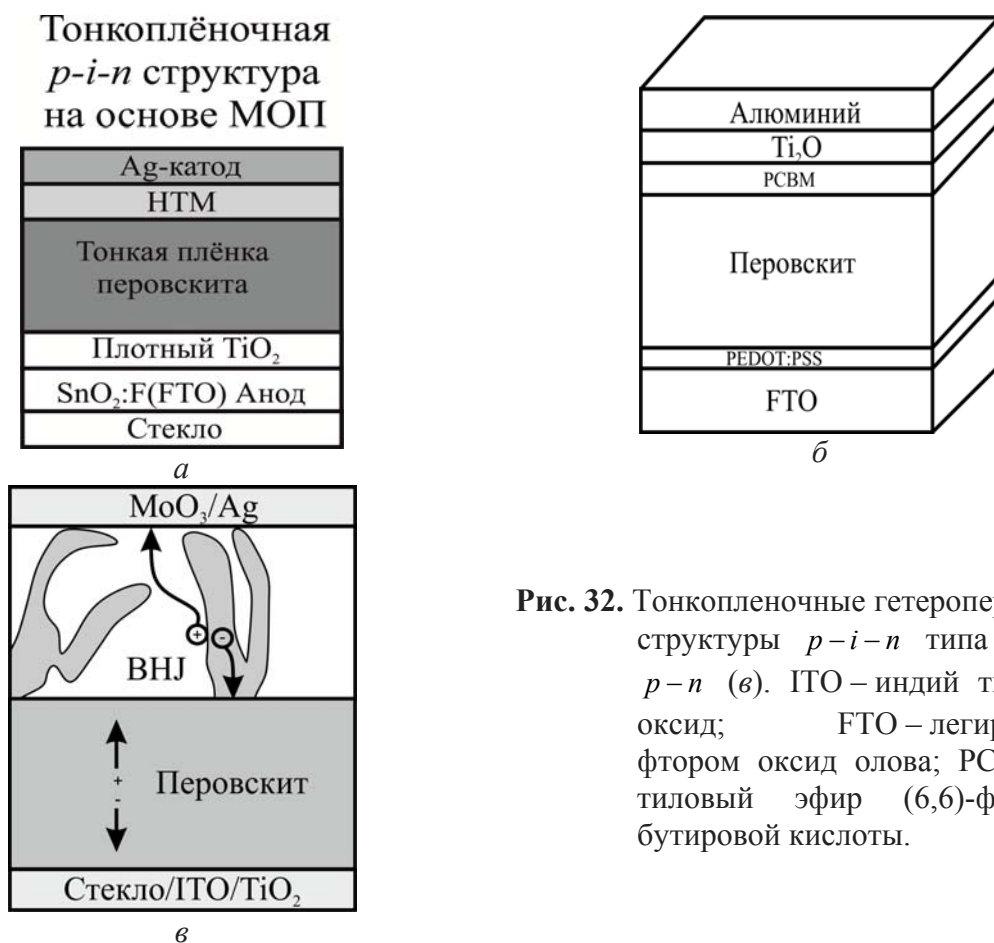


Рис. 32. Тонкопленочные гетеропереходные структуры $p-i-n$ типа (*a*, *б*) и $p-n$ (*в*). ИТО – индий титановый оксид; FTO – легированный фтором оксид олова; PCBM – метиловый эфир (6,6)-фенил- C_{61} -бутировой кислоты.

Тонкие слои МОП (сотни нанометров), несмотря на поликристаллическую структуру, способны в течение длительного времени выдерживать сильные механические деформации (радиус изгиба до 1 см), сохраняя исходный КПД и не образуя при этом заметных кристаллических дефектов. Гибкие тонкопленочные МОП-структуры появились относительно недавно [188], так что следует ожидать роста их КПД уже в ближайшее время. Хотя КПД гибких элементов на основе МОП пока на 30 % ниже, чем у твердых аналогов, спектр их приложений гораздо шире [176, 189 – 191].

Эволюция солнечных элементов на основе МОП за последнее десятилетие привела к увеличению стабильности их работы во времени и, самое главное, к росту их КПД.

Недостатками СЭ с использованием перовскитов являются токсичность свинца, который на сегодняшний день используется в качестве основного компонента всех высокоэффективных перовскитных ячеек, и ухудшение их рабочих показателей под воздействием влаги и ультрафиолетового излучения [192].

5. Теоретические принципы работы фотовольтаиков

5.1. Преобразование света в электричество.

Механизм работы гибридного органико-неорганического СЭ включает нескольких этапов. В начала свет поглощается красителем, при этом генерируются связанные электрон-дырочные пары, экситоны. Экситоны, в свою очередь, могут диффундировать к границе раздела фаз донор-акцептор, или переходить из возбужденного в основное состояние. Те экситоны, которые достигли границу раздела фаз донор-акцептор, быстро диссоциируют под влиянием внутреннего поля. После такого

разделения зарядов, образованные свободные носители тока, транспортируются к электродам, где происходит их сбор [155, 164]. Рассмотренный первый этап всего процесса генерации фототока – поглощение света может – происходить как в донорном материале, так и в неорганическом акцепторном материале. В качестве предпосылки его реализации требуется, чтобы энергия падающих фотонов была выше ширины ЗЗ органического компонента и/или неорганического полупроводника. [162, 164].

Таким образом, результатом поглощения света соответствующей длины волны в органическом материале, есть образование экситона, в котором электрон и дырка кулоновски связаны, в отличие от неорганических материалов, в которых образуются свободные заряды. Энергии связи экситонов около 0,4 – 0,5 эВ [155]. Из-за относительно больших сечений поглощения света органическими полупроводниками, вероятность этого процесса значительно увеличивается в гибридных органо-неорганических СЭ [164]. Как и для любого процесса взаимодействия микрочастиц с электромагнитным излучением, мерой вероятности поглощения света является сечение поглощения его кванта.

Движущей силой диффузии экситонов может быть разница в их концентрации или температуры. Изменение концентрации во времени задает диффузионную длину экситона, которая определяется как средняя длина, которую носитель проходит между генерацией и рекомбинацией. Экситоны, которые образуются и диффундируют к границе раздела донорного и акцепторного материалов, обычно имеет диффузионную длину менее 20 нм для большинства органических полупроводников, тогда как в кремнии длина диффузии может составлять сотни нанометров. Низкая диффузионная длина экситонов в органических материалах приводят к рекомбинации экситонов перед формированием носителей тока [164].

Процесс образования носителей определяется диффузионной длиной, которая зависит от расстояния до интерфейса, где должно происходить фотовозбуждение. Преимущество ВНД структур по сравнению с двухслойными, планарными заключается в увеличении степени контакта донорного и акцепторного материалов [162].

Диссоциация экситонов происходит на границе донор-акцептор (D – A) под влиянием внутреннего электрического поля, создаваемого органическим и неорганическим компонентами с надлежащими уровнями энергии НОМО и LUMO. В полупроводниках электронно-дырочные пары, которые генерируются под воздействием тепловой энергии, обладают энергией диссоциации порядка 25 мэВ, в органических полупроводниках для диссоциации экситонов требуется больше энергии [164].

Энергия, необходимая для разрыва сильно связанных экситонов возникает из разности уровней энергии LUMO донорного материала и потолком зоны проводимости акцепторного материала [162].

Для того, чтобы внести свой вклад в фототок, носители заряда, произведенные при диссоциации экситонов на межфазной границе, должна избежать рекомбинации. Электроны и дырки, образованные на интерфейсе из экситона, который избежал полной диссоциации, могут рекомбинировать между собой (геминальная рекомбинация), или рекомбинировать со свободными носителями, генерированными в других актах поглощения света (негеминальная рекомбинация), как это показано на рис. 31.

Перенос дырки и электрона к электродам происходит через донорный и акцепторный материалы соответственно. Поскольку подвижность носителей в органических материалах невелика (примерно на 5 порядков ниже, чем в кремнии), то весь процесс транспортировки является критической стадией в органических материалах [164]. Перемешивание донорного и акцепторного материалов, которое способствует диффузии экситонов, является помехой в

переносе заряда из-за увеличения вероятности рекомбинации противоположно заряженных носителей [155].

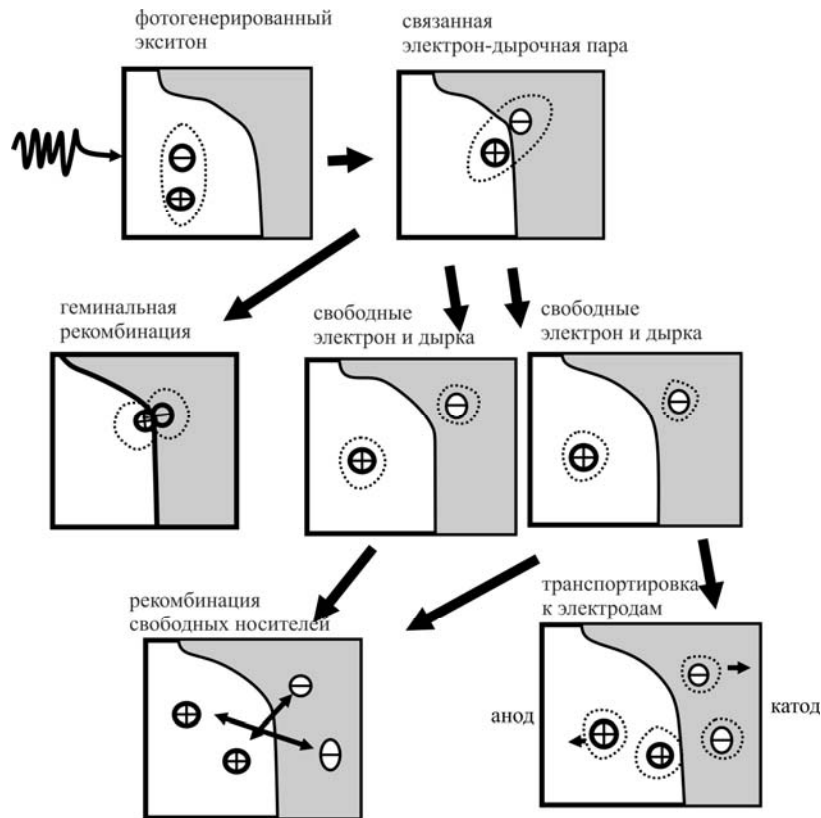


Рис. 31. Геминальная и негеминальная типы рекомбинации. Затемненные области представляют донорный материал, где происходит фотовозбуждение. Акцепторный материал представлен на рисунке светлыми областями.

Рекомбинация носителей заряда менее вероятна в гибридной среде, что обусловлено большой диэлектрической проницаемостью неорганических нанокристаллов, для которых существенными становятся квантовые явления. Диэлектрическая постоянная, или относительная диэлектрическая проницаемость, описывает силу взаимодействия между двумя точечными зарядами в рассматриваемом материале относительно вакуума. Следовательно, электрон и дырка, образованные при диссоциации экситона, относительно независимые друг от друга и для гибридных структур геминальный тип рекомбинации менее вероятен, чем негеминальный [155].

Желательно, чтобы существовал предпочтительный прямой путь транспортировки зарядов к электродам. Для структур ВНЖ наличествуют факторы, препятствующие перемещению зарядов к электродам и характеризуемые такими параметрами как морфология, подвижность носителей тока, присутствие ловушек. Для максимализации КПД СЭ следует оптимизировать эти три фактора для достижения баланса между процессами разделения зарядов и их переноса [155]. Фактор морфологии предполагает знание того, как форма и структура молекул влияют на их химические свойства, динамическую реконфигурацию и взаимодействия. Согласно второму фактору, мобильность зарядов должна быть достаточно высокой, чтобы носители могли достичь электродов, прежде, чем наступит их рекомбинация. Ловушки (третий фактор), которые способны захватывать заряженные носители тока при их

транспортировке к электродам, могут носить морфологический или энергетический характер: морфологические ловушки существуют в устройствах, составленных из нанопроводов и наностержней, а энергетические ловушки возникают при наличии дефектов или непассивированной поверхности нанокристаллов. [155].

5.2. Принцип работы СЭ на основе металлоорганических перовскитов. С момента первого упоминания об использовании МОП в качестве поглотителя солнечного излучения в фотоэлектрохимическом элементе типа Гретцеля [172], когда аморфные наночастицы МОП размером 2 – 3 нм, заменяющие молекулы красителя, осаждались на пористый МЭП, и до настоящего времени, когда реализована возможность синтеза тонких слоев бездефектных МОП с кристаллической структурой, нужной для $p-i-n$ или $p-n$ -элементов, КПД органических СЭ вырос с 2,2 % практически в десять раз. Очевидно, что такой рост КПД был связан не просто с подбором материалов и слепым выбором архитектуры элемента, но и обусловлен постепенным расширением знаний о фотофизических процессах в МОП. Эти знания отразились на эволюции архитектуры СЭ и привели их к целенаправленной технологической оптимизации.

Прогнозы говорят о том, что КПД СЭ на основе МОП могут существенно превышать 20 % (в частности за счет совершенствования тандемных структур) и они могут в ближайшее время выйти на рынок солнечной энергетики [178, 179, 192 – 195].

Механизм работы СЭ на основе МОП до настоящего времени остается до конца не установленным. Пока его можно схематически представить следующим образом. Падающее излучение вызывает в прямозонном МОП полупроводнике электронные переходы на энергетические уровни в области с высокой плотностью состояний. При этом некоторые возбужденные электроны в зоне проводимости оказываются свободными, а остальные связываются с дырками и формируют экситоны с энергиями связи от 0,02 до 0,55 эВ в зависимости от структуры МОП (кристалл может быть 3D, 2D, 1D или 0D) и его статических диэлектрических свойств.

Для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ энергия связи экситонов лежит в пределах от 0,02 до 0,05 эВ. Это граничная ситуация между экситонами Ванье – Мота и экситонами Френкеля. Соответствующие СЭ с $p-i-n$ или $p-n$ -структурами трудно отнести к экситонным, это, скорее, диодные СЭ, так как в их фототоке вдоль всего пути переноса носителей заряда преобладают свободные носители. Экситоны в остальных видах МОП имеют значительно большую энергию связи, и для центральной части слоя МОП в фототоке преобладают именно экситоны. В процессе диффузии экситонов к границам раздела фаз МЭП/МДП и МДП/МОП значительная часть их диссоциирует, так как эти СЭ работают при средних температурах 50 °С (28 мэВ), и тепловые флуктуации могут разделить экситон на пару свободных зарядов. Этот процесс происходит за единицы пикосекунд [196]. Поэтому при условии достаточно больших толщин МОП (350 – 400 нм) границу раздела достигает меньше четверти экситонов.

Благоприятным фактором транспортировки образовавшихся при диссоциации остальных экситонов свободных зарядов являются большие значения времен жизни свободных зарядов в МОП (порядка нескольких микросекунд [197]) и высокие значения их подвижности (от 8 до 2320 для электронов и от 8 до 322 $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для дырок в различных МОП кристаллах [196 – 198]. Этот огромный разброс в подвижности объясняется различной эффективной массой зарядов [198], а также сложностью энергетической структуры МОП, которая, как оказывается, зависит от параметров процессов переноса, происходящих в этой среде [196 – 199]. Диффузия через границу раздела фаз осуществляется электронами и дырками за единицы и десятки наносекунд соответственно [199]. В итоге длины свободных

пробегах для электронов и дырок в МОП составляют величины порядка 0,5 и 1 мкм соответственно [200]. Такие большие значения длины свободного пробега позволяют использовать слои МОП толщиной 350–500 нм, что считается оптимальной величиной [201].

На первый взгляд, меньшая толщина МОП, например, 100–200 нм, способствовала бы снижению потерь фототока. Действительно, дырки в МОП обладают большими значениями длины свободного пробега, нежели электроны, так что электронная компонента фототока при толщине слоя 350–400 нм, близкой к длине свободного пробега электрона, заметно ограничивает максимально достижимый фототок. Однако слой МОП не является идеально сплошным и плоскопараллельным, а состоит из субмикрометровых кристаллов, между которыми имеются воздушные промежутки. Эти промежутки в процессе изготовления СЭ неминуемо заполняются молекулами МДП с одной стороны и МЭП с другой. Как правило, при толщине МОП 300–350 нм промежутки между отдельными кристаллами образуют сквозные отверстия, причем цепочки молекул МДП и МЭП встречаются, образуя паразитные контакты, шунтирующие МОП и снижающие напряжение холостого хода СЭ.

Есть еще одна причина, по которой толщину слоя МОП в современных солнечных элементах не делают меньше 300–350 нм. Это многочисленные дефекты кристаллической структуры МОП, которые являются ловушками для зарядов. Накопление зарядов в поглощающем слое, создающее эффект емкости, приводит к гистерезису вольт-амперной характеристики СЭ, причем понижаются и U_{oc} , и фототок I_{sc} . Однако в этих ловушках с равной вероятностью оказываются заряды обоих знаков, так что при достаточной толщине слоя происходит статистическое усреднение. В итоге с ростом толщины слоя МОП от 100 до 400–500 нм его эффективная емкость быстро уменьшается, и гистерезис практически исчезает. Емкость слоя уменьшается даже быстрее, чем растет его толщина, так как при туком росте снижается диэлектрическая проницаемость МОП [202, 203]. Этот мезоскопический эффект обусловлен увеличением энергии связи экситонов, которые в слишком тонких слоях МОП чувствуют границы раздела, поэтому заряды в них связаны слабее. Таким образом, величина 350–500 нм оказывается оптимальной для толщины слоя перовскита.

Процессы рекомбинации, приводящие к увеличению омического сопротивления слоя и снижению КПД, протекают гораздо медленней, чем диффузия носителей, а в результате введения дополнительных блокирующих диэлектрических слоев толщиной 2–3 нм (Al_2O_3 или Y_2O_3) значительно увеличивается время рекомбинации и заметно повышается КПД [201]. В этой ситуации основным процессом рекомбинации становится хорошо известная в физике твердого тела рекомбинация Оже, при которой свободный электрон не успевает достичь слоя МЭП и, не покидая кристалл МОП, опускается в валентную зону за десятки пикосекунд после возбуждения, отдавая энергию другим электронам [201]. Высокая вероятность такой рекомбинации связана с указанной выше высокой плотностью состояний МОП в зоне проводимости. В то же время оценочные расчеты показали малую вероятность рекомбинации экситона без дополнительного взаимодействия с другими частицами [201]. Поэтому рекомбинация экситона существенной роли не играет, в отличие от их тепловой диссоциации.

Наиболее эффективным и оптимальным СЭ на основе МОП в настоящее время является тонкопленочный $p-i-n$ -элемент с толщиной МЭП/МДП-слоев от десятков до двух-трех сотен нанометров и толщиной МОП 350–500 нм. Однако для дальнейшего качественного усовершенствования СЭ на основе МОП не хватает теоретических знаний.

Структура 33 МОП до сих пор полностью не изучена, так как она варьируется в зависимости от происходящих процессов и внешних условий. Более того, для фотоэффекта в МОП не определены с количественной точностью вклады различных переносчиков энергии, и процессы релаксации описаны не полностью. Для точных численных расчетов пока не существует теоретической модели. Поэтому достигнутые высокие значения КПД в СЭ на основе МОП теоретически не обоснованы. Отсутствие теоретических положений не позволяет понять, где и как искать резервы для дальнейшего повышения КПД.

Немаловажным остается тот факт, что фотофизические процессы в органо-неорганических галогенидах со структурой перовскита до сих пор полностью не объяснены, несмотря на ряд высококачественных фундаментальных исследований, нацеленных на понимание принципа их работы. Можно отметить несколько вопросов, однозначного решения которых до сих пор не найдено:

что является переносчиком энергии, полученной от фотонов, – экситон, как в органических СЭ, или же разделенная электрон-дырочная пара;

какие механизмы релаксации зарядов (моно-, бимолекулярная рекомбинация, Оже-рекомбинация) и какая пространственная область элемента (контакт перовскит/МЭП или перовскит/МДП) оказывает определяющее влияние на время жизни зарядов и соответственно на КПД;

какое влияние на величину подвижности зарядов оказывает тип кристаллической структуры МОП.

Ясность в этих вопросах позволит скорректировать дальнейшие усилия по усовершенствованию таких СЭ и еще больше повысить их КПД [188, 204, 205]. Тогда дешевая тонкопленочная фотовольтаика сможет превзойти по КПД лучшие существующие коммерческие СЭ.

5.3. Требования к материалам, используемым в органо-неорганических СЭ

5.3.1. Морфология пленки. Этот параграф посвящен морфологии пленки гибридных органических и неорганических наноструктур, состоящих из неорганического полупроводника в сочетании с органическим красителем. Напряжение холостого хода U_{oc} , которое прямо пропорционально разности энергий между уровнями НОМО донора и LUMO акцептора, имеет большое влияние на эффективность преобразования энергии в фотоэлектрических устройствах. На напряжение холостого хода существенно влияют интерфейсы между активными материалами. Это, следовательно, приводит к необходимости исследовать свойства межфазных микроструктур в фотоэлектрических системах [206].

В гибридных СЭ блокирующий слой (blocking layer, BL) между фронтальным электродом и мезопористым диоксидом титана используется для предотвращения коротких замыканий между МДП и МЭП. Традиционный подход заключается в использовании компактной пленки диоксида титана в качестве блокирующего слоя, которая должна иметь оптимальную толщину: она должна покрывать шероховатую поверхность материала анода полностью, оставаясь как можно более тонкой, так как этот слой действует в качестве омического сопротивления [207]. Помещение блокирующего слоя между материалами для транспортировки дырок и прозрачным проводящим оксидным материалом (transparent conductive oxide, TCO) увеличивает эффективность на три-четыре порядка в твердотельных DSSC. Блокирующий слой предотвращает контакт между анодом и транспортной средой для дырок, но позволяет транспортировку электронов к TCO. Как правило, BL представляет собой компактный слой диоксида титана толщиной около 100 нм [207].

Еще одним аргументом в пользу создания компактного блокирующего слоя между TCO и TiO₂ является то, что дырки в НТМ и электроны на поверхности TCO рекомбинируют достаточно эффективно, что дает ток утечки. Наличие блокирующего слоя приводит к резкому уменьшению скорости рекомбинации обратного переноса и позволяет эффективно собирать фотоэкстрагированные электроны [208].

За исключением рекомбинации, вызванной непосредственным контактом диоксида титана с материалом для переноса дырок, которая предотвращается монослоем красителя – электроны, собранные на аноде, могут рекомбинировать с дырками в материале донорного типа, при контакте этих материалов [207].

В таком случае существует другие способы влияния на наноморфологию СЭ: Обрабатываемая добавка может улучшить морфологию, вызывая более быстрое образование заряда и сбалансированный его транспорт. 1,8-дийодооктан (diiodooctane, DIO) был использован в качестве такой добавки в ячейке ВНЖ, состоящей из бензодитиофена (benzodithiophene, BnDT), в качестве донора, и фторированного 2-алкил-бензо [d] [1,2,3] триазола (fluorinated 2-alkylbenzo[d][1,2,3]triazoles, FTAZ), как акцептора вместе с PC 70 BM [209].

В [210] были высказаны предложения о существовании связи между температурой обработки и топографией поверхности TiO₂ пленок и о влиянии нанокристаллической размерности на гибридные полимерные и неорганические нанокристаллические смеси [211]. Наноморфология гибридной органо-неорганической фотовольтаики лучше управляема, чем в случае ВНЖ органических фотоэлектрических устройств. Повышение производительности оптоэлектронных устройств в результате разработки органо-неорганических наноархитектур оценивается, в основном, исходя из требований повышения эффективности преобразования энергии и стабильности работы. Улучшенные качества морфологии пленки также могут быть достигнуты разработкой метода установления определенной ориентации молекул органического красителя на поверхности оксида металла.

5.3.2. Донорные и акцепторные материалы. Желаемыми характеристиками донорного материала являются сочетание его электронных свойств и достаточно высокой подвижности дырок. Соответствующие значения ширины ЗЗ и уровней НОМО и LUMO, являются важной характеристикой акцепторного материала. Для использования большей части солнечного спектра необходим донорный материал с относительно небольшой шириной запрещенной зоны, который, к тому же, должен обеспечить достаточное смещение уровня LUMO для диссоциации экситона [162].

Эффективность СЭ с объемным гетеропереходом, использующих в качестве акцептора метиловый эфир [6,6]-фенил-С61-масляной кислоты (PCBM), может превышать 10 %, и она может быть получена для всех органических устройств, при надлежащем выборе донорного материала. В [212] было показано, что ширина запрещенной зоны должна быть меньше 1,74 эВ, а уровень LUMO располагаться на отметке -3,92 эВ относительно уровня вакуума.

Надлежащий выбор материала акцептора предусматривает наличие детальной информации об электронной структуре материала с учетом некоторых физических ограничений. Одно из главных преимуществ неорганических полупроводниковых наночастиц – это возможность перестройки ширины ЗЗ изменением физической размерности наночастиц.

Идеальные свойства предсказаны в [213] при выполнении квантовохимических расчетов с использованием теории функционала плотности при анализе электронной структуры неорганических акцепторов. Такой неорганический акцептор должен работать вместе с поли (3-гексилтиофен-2,5-диил) (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl, P3HT), который

является наиболее часто используемым полимерным донором: необходимо найти компромисс между увеличением U_{oc} и J_{sc} . Чтобы обеспечить хорошее поглощение фотонов и, следовательно, высокое значение J_{sc} , ширина ЗЗ акцепторного материала должна быть минимальной, чтобы можно было использовать большую часть солнечного спектра. Но с другой стороны, U_{oc} будет максимальным при наличии высоколежащего дна зоны проводимости акцепторного материала. Дополнительным требованием к материалу акцептора, находящегося в основном электронном состоянии, является смещение края валентной зоны акцептора относительно уровня ВЗМО донорного материала для облегчения экситонной диссоциации при поглощении света в акцепторном материале [162]. Основные требования к неорганическому акцепторному материалу для гибридного СЭ приведены в работе [213].

Идеальный неорганический наноматериал должен иметь ширину ЗЗ 1,5 эВ и потолок валентной зоны должен лежать на 0,3 эВ ниже НОМО органического компонента. Учитывая необходимость компромисса между увеличением как J_{sc} , так и U_{oc} , о чем упоминалось выше, узкая запрещенная зона может потенциально увеличить степень поглощения и, следовательно, величину фототока СЭ, что приводит к снижению напряжения разомкнутой цепи. По этой причине некоторые наноматериалы с относительно широкими ЗЗ, например, CdS, ZnO, TiO₂ и т.д. также использовались в качестве акцепторных материалов гибридных фотоэлектрических систем [155].

В дополнение к электронной структуре необходимо учитывать некоторые физические аспекты при выборе материала акцептора. Они включают растворимость в общем с донорным материалом растворителе, доступность и низкая стоимость неорганического материала, способность установления баланса между подвижностью электронов и дырок и хорошую наноморфологию донорно-акцепторной фазы вместе с поиском компромисса между этими факторами [162].

Следовательно, если исходить из требований повышения КПД, то ширина запрещенной зоны материала акцептора должна быть небольшой, чтобы достичь высокой степени поглощения, и в то же время она должна быть достаточно большой, для установления высокого расположения дна зоны проводимости материала акцептора, чтобы увеличить U_{oc} .

6. Механизм проводимости проводящих полимеров

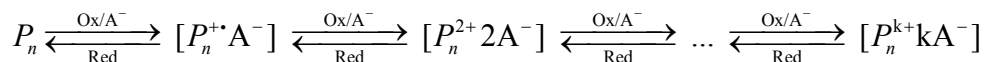
6.1. Образование полярона и биполярона в молекулах проводящих полимеров.

Проводящие полимерные материалы можно разделить на два больших класса: полимеры с ионной проводимостью (твердые полимерные электролиты) и полимеры с электронной проводимостью. Последний класс подразделяется на органические металлы, или проводящие полимеры (conducting polymers) – полимеры с электропроводностью по механизму близкой к металлической – и редокс-полимеры, в которых перенос электрона осуществляется за счет протекания окислительно-восстановительных реакций между соседними участками цепи полимера [214].

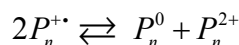
В подразделе «Краткая история проводящих полимеров» уже отмечалось, что переход полимера из окисленного в нейтральное восстановленное состояние сопровождается выходом зарядкомпенсирующих противоионов в раствор электролита, в котором проводится процесс, и наоборот (см. рис.15). Следуя положениям, изложенным [214], дадим описание условий возникновения поляронной проводимости в органических металлах.

Определим P_n как периодически повторяющийся фрагмент цепи полимера, способным к обмену с полным зарядом с редокс-партнером (или электродом электрохимической системы) и вследствие этого переходящий из одного редокс-состояния в другое, т.е. окисляющийся или восстанавливающийся. Важно, что структурная единица, периодически повторяющаяся в цепи полимера P и рассматриваемый фрагмент P_n в большинстве случаев, не совпадают. Последний может содержать n структурных фрагментов P , причем n может быть и не целым числом.

В результате редокс-реакции с участием P_n образуется катион-анион-радикал, а затем, возможно, и дикатион (дианион) и т.д.:

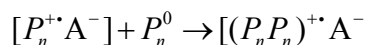


Также, как и химии окислительно-восстановительных реакций мономерных молекул, катион-радикальный фрагмент полимера может вступать в реакцию диспропорционирования:



Скорость реакции диспропорционирования и ее механизм зависят от температуры и других параметров, в том числе от природы и характера взаимодействия с противоионами. Таким образом, в одном и том же полимере за счет реакций диспропорционирования могут находиться различные редокс-состояния фрагментов.

Ион-радикалы и дианы, образующиеся в соединениях с разветвленной системой π -связей, способны к образованию комплексов с переносом заряда с исходными незаряженными соединениями (если этому не препятствуют пространственные факторы). Образование подобного комплекса из двух фрагментов демонстрирует следующее уравнение:



Важно понимать, что электронные свойства полимерного материала определяются как взаимодействием отдельных молекул одной цепи, так и взаимодействиями, определяемыми переносом заряда между фрагментами различных цепей.

Когда электрон удаляется из валентной зоны полимера с системой сопряженных связей, возникающая при этом вакансия («дырка» или катион-радикал) не претерпевает полной делокализации, как это можно было бы ожидать, основываясь на классической зонной теории. Происходит только частичная делокализация, распространяющаяся на фрагмент P_n и вызывающая структурную деформацию этого участка полимера. Уровень энергии, соответствующий возникшему катион-радикалу, по сути дела представляет собой уровень дестабилизированной связывающей орбитали, следовательно, он выше энергии верхней границы валентной зоны и попадает в ЗЗ (рис. 32). Это возрастание энергии напоминает увеличение энергии заполненной связывающей молекулярной орбитали после удаления с нее электрона.

Катион-радикал, частично делокализованный по фрагменту полимера, называется поляроном. Он стабилизируется, поляризуя окружающую среду, что и оправдывает его название.

Если следующий электрон удаляется из уже окисленного полимера, содержащего полярон, возможны два варианта:

- 1) электрон удаляется из другого участка полимерной цепи и возникает новый, независимый от первого, полярон;
- 2) электрон удаляется из того участка полимерной цепи, в которой уже присутствует полярон (речь идет о неспаренном электроны, образовавшемся в процессе возникновения первого полярона), при этом образуется дикатион, называемый биполяроном. Первоначально при окислении полимера в основном происходит образование поляронов. При увеличении степени окисления полимера возможно образование биполяронов.

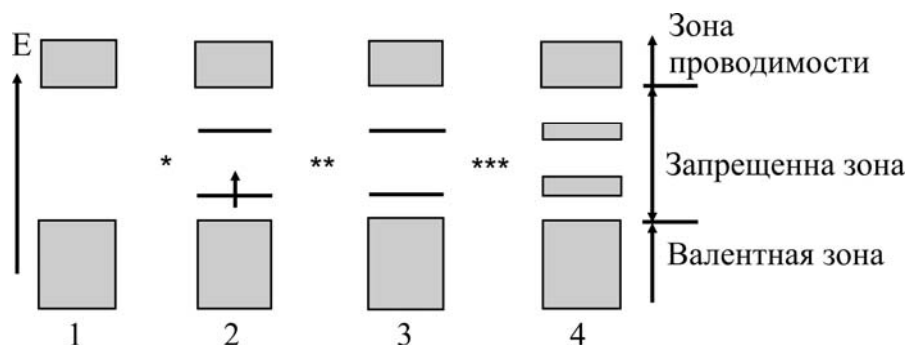


Рис. 32. Схема возникновения уровней энергии поляронов и энергетических зон биполяронов. 1 – исходный не окисленный полимер; 2 – низкая степень окисления полимера; 3, 4 – высокий уровень окисления полимера; * – уровни энергии поляронов; ** – уровни энергии биполяронов; *** – биполяронные зоны

Возникновение биполярона также вызывает структурную деформацию окружающей среды. Два положительных заряда биполярона не являются независимыми, они функционируют как пара. Как поляроны, так и биполяроны мобильны и под действием электрического поля способны двигаться вдоль полимерной цепи путем реорганизации двойных и одиночных связей в сопряженной системе (см. рис. 33).

При образовании большого количества биполяронов их энергетические уровни начинают перекрываться, образуя узкие биполяронные зоны в границах ЗЗ (см. рис. 32), при этом может сокращаться ширина ЗЗ и проявляться проводимость *n*- или *p*- типа [215, 216].

В случае полипиррола при низкой степени окисления полимера происходит образование парамагнитных поляронов. При увеличении степени окисления поляроны преобразуются в биполяроны, каждый из которых локализуется на протяжении примерно четырех пиррольных звеньев. Заряженный фрагмент из четырех пиррольных звеньев может перемещаться вдоль полимерной цепи за счет реорганизации системы двойных и одиночных связей. На рис. 34 показаны полярон и биполярон в полимере полипиррола.

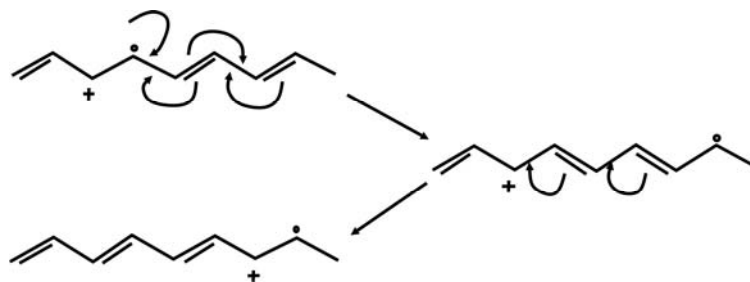


Рис. 33. Реорганизация двойных и одиночных связей в окрестности полярона

Поляронная теория проводимости ныне признана основной моделью переноса заряда в полимерах [217]. Необходимо однако отметить, что она была развита для полимеров с недостижимой в реальных условиях идеальной структурой.

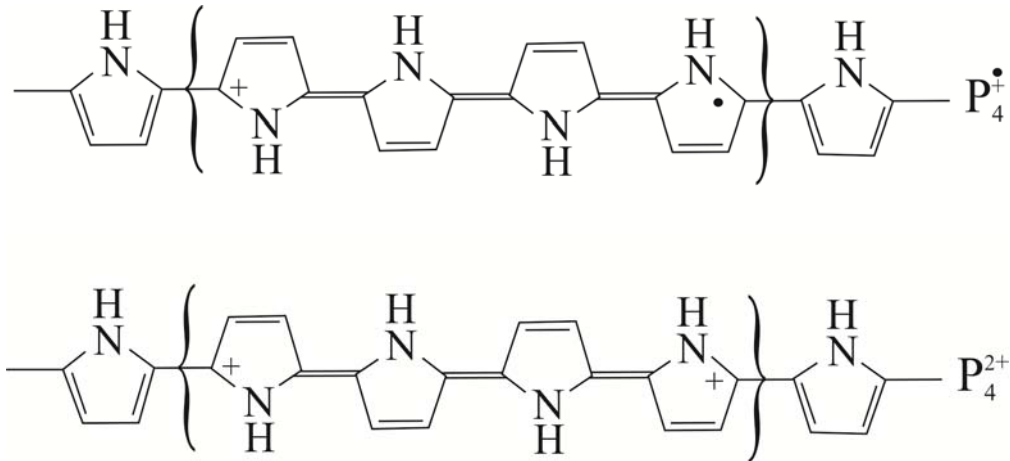


Рис. 34. Полярон и биполярон в молекуле полипиррола

6.2. Механизмы и теоретические модели электропроводности. Обычно выделяют два предельных механизма транспорта носителей заряда в проводящих полимерах: туннелирование и перескоковый (прыжковый) механизм. В первом случае движение электрона рассматривают как распространение делокализованной плоской волны в зоне проводимости, во втором считают, что электрон сильно локализован и перемещается путем перескоков или прыжков, причем на каждом прыжке происходит рассеяние [218, 219].

Как следует из теории, электропроводность σ , или удельная электропроводность – физическая величина, количественно характеризующая способность тела пропускать электрический ток под воздействием приложенной разности потенциалов.

Для образца цилиндрической формы толщиной d и площадью поперечного сечения A можно определить электропроводность следующим образом: По закону Ома $U = I \cdot R$, $U/d = I \cdot \rho/A$, где $\rho = 1/\sigma$ – удельное сопротивление образца. Тогда $R/d = 1/(A \cdot \sigma)$ или $\sigma = d/(A \cdot R)$ [220].

В общем случае электропроводность образца зависит от частоты внешнего электрического тока и температуры и представляет собой сумму зависимой от частоты внешнего электрического переменного тока электропроводности и электропроводности при постоянном токе

$$\sigma_{tot}(\omega, T) = \sigma_{ac}(\omega, T) + \sigma_{dc}(T),$$

где $\sigma_{ac}(\omega, T)$ – электропроводность образца при определенной циклической частоте внешнего переменного тока и некоторой температуре образца, $\sigma_{dc}(\omega, T)$ – электропроводность образца при постоянном внешнем токе, равная $\sigma_{ac}(\omega \rightarrow 0)$ [220, 221].

Электропроводность при постоянном токе зависит от температуры.

Наиболее известными моделями механизма транспорта носителей заряда в неупорядоченных материалах являются модели: прыжкового (перескокового) механизма VRH (the 3-D variable range hopping model) [222]; HGM (hopping in granular metals) [223]; ESH (the Efros-Shklovskii hopping) [224]; CBH (the correlated barrier hopping model) [225]; модель

Аррениуса [226]; модели туннельного механизма CELT (the charging energy tunneling model) [227]; FIT (the fluctuation induced tunneling model) [228]; CPCT (the correlated polaronic cluster tunneling) [229]; QMT (quantum mechanical tunneling model) [230]; SPT (the small polaron tunneling model) [231].

Температурная зависимость для электропроводности при постоянном токе в соответствии с моделью VRH [226, 232 – 234]

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp\left[-(T_0/T)^{1/4}\right],$$

где $\sigma_0 = e^2 R^2 \nu_{ph} N(E_F)$, e – заряд электрона, R – среднее расстояние прыжка в см, ν_{ph} – частота фонона, $N(E_F)$ – плотность локализованных состояний на уровне Ферми, $T_0 = \lambda \alpha^3 / (k_B N(E_F))$ – характеристическая температура – температура, необходимая для запуска прыжковой проводимости, λ – объемная постоянная, α – коэффициент экспоненциального затухания локализованных состояний, k_B – постоянная Больцмана.

В моделях CELT, CPCT, HGM, ESH показатель степени равен 1/2:

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp\left[-(T_0/T)^{1/2}\right],$$

где T_0 , умноженное на постоянную Больцмана, представляет собой энергию активации dc -электропроводности. Такие модели часто используются для сопряженных полимеров низкой электропроводности.

Модель Аррениуса также относят к моделям прыжкового механизма электропроводности.

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp\left[-E_a / k_B T\right],$$

где E_a – энергия активации, необходимая прыжка носителя заряда с одного места на другое.

Для FIT модели предполагается, что материал представляет собой высокопроводящие гранулы, случайным образом распределенные в среде-изоляторе. Таким образом, среда между двумя гранулами играет роль потенциального барьера, а электропроводность имеет вид:

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp\left[-(T_0/(T + T_c))\right],$$

где T_0 – температура, ниже которой запускается процесс туннелирования. T_c – температура, ниже которой туннелирование не зависит от температуры. Зависимая от частоты электропроводность представляет собой произведение:

$$\sigma_{ac}(\omega, T) = A(T) \cdot \omega^{S(\omega, T)}$$

где A – постоянная, ω – циклическая частота, S – экспонента частоты. A и S – эмпирические параметры. Данный закон обычно используют для описания механизма транспорта зарядов в неупорядоченных материалах, таких как стекла, неорганические полупроводники, проводящие полимеры, композиты и др. Экспонента частоты S зависит от частоты и температуры и обычно принимает значения от 0 до 1. Температурная зависимость $S(T)$ по-разному представлена в теоретических моделях. Так в СВН значения экспоненты частоты S

уменьшаются с ростом температуры, в SPT – увеличиваются с ростом температуры, а QMT отображает постоянное значение S [221, 235, 236].

Определение механизмов переноса носителей заряда в проводящих полимерных материалах связано с обеспечением выбора их параметров, необходимых для дальнейшего применения при разработке новых поколений СЭ. Несмотря на большое число теоретических моделей электропроводности, их можно разделить всего на две группы в соответствии с механизмом проводимости: прыжковый и туннельный механизмы. Следует отметить, что авторы рассмотренных работ при исследовании электропроводящих свойств проводящих полимеров и нанокompозитов с проводящей полимерной матрицей используют теоретические модели, применяемые также и для других неупорядоченных материалов, таких как стекла, неорганические полупроводники и др. По-видимому, различия между зонной и поляронной теорией проводимости не представляются существенными. Сопоставление полученных экспериментальных данных с данными одной или нескольких теоретических моделей позволяет либо описать наблюдаемые явления в рамках известных теорий, либо выявить пробелы в представлении о протекании процесса. Это дает возможность приблизиться к пониманию реально происходящих процессов переноса заряда в новых материалах.

6.3. Поляроны и биполяроны в цепях окисленных поли(3,4-диокситиофена) и полипирролов. Основной проблемой при использовании проводящих полимеров в архитектуре СЭ является установление механизма переноса заряда. Фундаментальный вопрос в понимании проводимости окисленных полипирролов (PPy) и поли(3,4-диокситиофенов) – выяснение характеристик носителей заряда. На самом деле, носителями заряда могут быть бесспиновые биполяроны [237 - 239] или поляроны, обладающие спином [237, 238, 240]. Создание новых полимерных материалов с улучшенными свойствами может получить новый импульс при разрешении этой дихотомии.

Поли(3,4-диокситиофены) – наиболее изученные проводящие полимеры. Однако даже для этих полимеров существуют противоречивые мнения относительно механизма проводимости.

Так, полуэмпирические расчеты показали, что два полярона на концах цепи олигодиофена будут устойчивей, чем один биполярон в олигомерах длиннее додекамера [241]. Брокс в работе [242] в приближении локальной теории функционала плотности установил, что поляронная пара является устойчивым носителем заряда в олигомерах тиофенов, в то время как образованный биполярон будет неустойчивым по отношению к разделению на два полярона. Наоборот, теоретическое исследование, проведенное в [243] показало, что биполяронная структура является доминирующей для высоколегированного политиофена. Расчеты олигодиофенов [244, 245], выполненные с использованием гибридного функционала плотности, свидетельствуют, что формирование биполона преобладает над образованием поляронных пар для коротких олигодиофеновых катионов, в то время как биполярон и поляронная пара вносят свой существенный вклад в структуру носителя в олигодиофенах средних размеров. Эти авторы показали, что поляронная пара становится доминирующей для длинных олигомерных дикатионов. Различные экспериментальные дают противоречивую картину и не позволяют сделать однозначный вывод между биполяроном и парой поляронов.

Полипиррол (PPy) – еще один тип проводящего полимера, для которого гораздо меньше сведений относительно механизма проводимости. Так, в [246] утверждается, что формирование биполяронных состояний в сопряженных полимерах энергетически более выгодно по сравнению с образованием двух разделенных поляронов. Бредас и Стрит [247] сопоставили экспериментально полученные спектры поглощения в УФ- и видимой областях

полипирролов с различной степенью окисления с результатами теоретических расчетов. Они объяснили эволюцию спектров поглощения с увеличением степени окисления образованием поляронных и биполяронных состояний. Согласно полученными ими данными, основным носителем заряда в окисленных цепях является бесспиновый полярон.

В [248] с использованием метода перенормировки матрицы плотности изучена устойчивость полярона и биполярона в сопряженных полимерах и обнаружено, что происходит перераспределение заряда с полярона на биполярон с повышением уровня допирования. С использованием рамановской спектроскопии *in situ* для изучения образования полярона и биполярона в [249] показано, что при переходе полипиррола от первоначального нейтрального состояния в заряженное образуются две фазы бензоидная и хиноидная. Их формирование происходит через промежуточную поляронную фазу.

Теоретические исследования РРy и олигопирролов n -Рy, $n = 2-24$ (n число мономерных звеньев) были в основном ограничены изучением изменения структурных, энергетических и электронных свойств при высоких концентрациях легирующего агента [250–253].

В работе [254] представлены результаты исследований методом теории функционала плотности олигомеров полипирролов в зарядовом состоянии +2 с акцентом на спиновое поведение молекулярной волновой функции для объяснения типа локализации заряда в олигомерах разной длины. Так, в рамках гибридного метода DFT, было показано, что в коротких олигомерных катионах n -Рy²⁺ ($n < 7$) преобладают биполяроны, в то время как в олигомерах средних размеров n -Рy²⁺ ($6 < n < 16$) в основном синглетном состоянии образуются два полярона. В более длинных олигопирролах, n -Рy²⁺ ($n > 15$) поляронная пара становится доминирующей, но основное электронное состояние уже триплетное. Эти результаты указывают на то, что переход между бензоидной и хиноидной фазами, происходящий в дикатионном состоянии олигопирролов, имеет место только для коротких олигомеров с 3 – 4 элементарными звеньями в полимерном остове. Единственная возможность увеличить область значений n состоит в переходе к многозарядным олигомерным ионам [250], т.е. в повышении степени легирования. Согласно данным работы [254], можно утверждать, что для хиноидной фазы носители заряда представляются биполяронами.

Список сокращений и обозначений

U_{oc}	– Напряжение холостого хода
I_{sc}	– Ток короткого замыкания
J_{sc}	– Плотность тока короткого замыкания
Φ_0	– Плотность светового потока
ϑ	– Угол высоты Солнца над горизонтом
m	– Оптическая атмосферная масса
$SR(\nu)$	– Спектральная чувствительность
$\eta_{акт}$	– КПД по активной площади
$\eta_{общ}$	– КПД по общей площади
$P_{эл}$	– Электрическая мощность, вырабатываемая СЭ при освещении
$S_{акт}$	– Активная площадь СЭ
$S_{общ}$	– Общая площадь СЭ

P_{MPP}	– Плотность мощности в точке максимального отбора мощности
I_w	– Ток, протекающий через нагрузку СЭ в рабочем режиме
U_w	– Напряжении, вырабатываемое СЭ в рабочем режиме
$I(U)$	– Вольт-амперная характеристика
P_{max}	– Теоретически максимальная плотность мощности
P_{INC}	– Плотность мощности падающего потока
$EQE(\lambda)$	– Внешний квантовый выход
P_{SUN}	– Плотность мощности солнечного спектра
Φ_λ	– Распределение мощности солнечного излучения по длине волны λ
$\Phi_{\lambda 0}$	– Распределение мощности солнечного излучения вне земной атмосферы
I_{ph}	– Фототок
$P_A(\lambda)$	– Спектральная плотность поглощенного излучения
PPy	– Полипиррол
PPP	– Поли(<i>p</i> -фенилена)
LDA	– Приближение локальной плотности
MP2	– Теория Мюллера-Плессета (теория возмущения во втором порядке)
B3LYP	– Корреляционно-обменный функционал
EDOT	– 3,4-Этилендиокситиофен
SS	– Стиролсульфоновая кислота
PEN	– Полиэтилен нафталат
D	– Донор
A	– Акцептор
PCMB	– Метилвый эфир [6,6]-фенил-С61-масляной кислоты
a-Si	– Аморфный кремний
BHJ	– Объемный гетеропереход
BL	– Блокирующий слой
BnDT	– Бензодитиофен
c-Si	– Кристаллический кремний
DIO	– 1,8-Дийодооктан
DSSC	– Солнечный элемент, сенсibilизированный красителем
E_g	– Ширина запрещенной щели
FF	– Фактор заполнения
FTAZ	– Фторированный 2-алкил-бензо [d] [1,2,3] триазол
FTO	– легированный фтором оксид олова
HOPV	– Гибридный органо-неорганический фотовольтаик
HTM	– Транспортирующим материалом с дырочной проводимостью
ITO	– индий титановый оксид
multi-Si	– Мультикристаллический кремний
nano-Si	– Нанокристаллический кремний
OPV	– Органический фотовольтаик
P3HT	– 3-гексилтиофен-2,5-диил
PEDOT	– Поли(3,4-этилендиокситиофен)
PEDOT:PSS	– Комплексов поли(3,4-этилендиэтокситиофена) с полистирол сульфоновой кислотой

poly-Si	– Поликристаллический кремний
PSS	– Полистирол сульфоновая кислота
PSS-Na	– Натриевая соль полистирол сульфоновой кислоты
μ c-Si	– Микрокристаллический кремний
ssDSSC	– Твердотельный солнечный элемент, сенсibilизированный красителем
TMA	– Тетраметакрилат
TOS	– Тозилат
VBM	– Потолок валентной зоны
AM0	– Условия освещенности Солнцем при вне земной атмосферы
AM1	– Условия освещенности Солнцем при $\vartheta = 90^\circ$
AM1,5	– Условия освещенности Солнцем при $\vartheta = 41,81^\circ$
AM2	– Условия освещенности Солнцем при $\vartheta = 30^\circ$
VAX	– Вольт-амперная характеристика
ВЗМО (НОМО)	– Высшая занятая молекулярная орбиталь
ЗЗ	– Запрещенная зона
ИК-	– Инфракрасное излучение
КПД	– Коэффициент полезного действия
КЭ	– Квантовый эффект
МДП	– Материал с дырочной проводимостью
МОП	– Металлорганический перовскит
МЭП	– Материал с электронной проводимостью
НВМО (LUMO)	– Низшая вакантная молекулярная орбиталь
PCBM	– метиловый эфир (6,6)-фенил- C_{61} -бутировой кислоты
CBM	– Дно зоны проводимости
СЭ	– Солнечный элемент
ТФВ	– Термофотовольтаический солнечный элемент
УФ-	– Ультрафиолетовое излучение
ЭГ	– Элемент Гретцеля

References

1. Sims R.E.H. Renewable energy: a response to climate change. *Solar Energy*. 2004. **76**(1-3): 9.
2. Sen Z. Solar energy in progress and future research trends. *Progress in Energy & Combustion Science*. 2004. **30**(4): 367.
3. Gremenok V.F., Tivanov M.S., Zalessky V.B. The solar cells based on semiconductor materials. (Minsk: Publishing Center of BSU, 2007). [in Russian].
4. Gremenok V.F. Thin film solar cells based on Cu(In, Ga)Se₂. In: *Proceedings of the VI International Youth Environmental Forum "ECOBALTICA'2006"*. (June 27-29, 2006, Saint-Petersburg, Russia). P. 24.
5. McNelis B. The Photovoltaic Business: Manufactures and Markets. *Series on Photoconversion of Solar Energy*. 2001. **1**: 713.
6. Chapin D.M., Fuller C.S., Pearson G.L. A New Silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J. Appl. Phys.* 1954. **25**(5): 676.
7. Ginley D.S., Cahen D. (Eds) *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability*. (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2012).
8. Green M.A. *Third generation photovoltaics*. (Berlin: Springer, 2003).

9. Marti A., Leque A. (Eds) *Next generation photovoltaics*. (Bristol: Institute of Physics Publ., 2004).
10. McCann M.J., Catchpole K.R., Weber K.J., Blakers A.W. A review of thin-film crystalline silicon for solar cell applications. Part 1: Native substrates. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2001. **68**(2): 135.
11. Aleshin A.N. Solar cells based on polymer and composite (organic-inorganic) materials. *Innovation*. 2012. **7**(165): 96. [in Russian].
12. Chopra K.L., Das S.R. *Thin film solar cells*. (New York: Plenum Press, 1983).
13. Reinhard P., Buecheler S., Tiwari A.N. Technological status of Cu(In, Ga)(Se,S)₂-based photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2013. **119**: 287.
14. Chirilă A., Buecheler S., Pianezzi F., Bloesch P., Gretener C., Uhl A.R., Fella C., Kranz L., Perrenoud J., Seyrling S., Verma R., Nishiwaki S., Romanyuk Y.E., Bilger G., Tiwari A.N. Highly efficient Cu(In, Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films. *Nature Mater*. 2011. **10**(11): 857.
15. Polizzotti A., Repins I.L., Noufi R., Wei S.-H., Mitzi D.B. The state and future prospects of kesterite photovoltaics. *Energy Environ. Sci*. 2013. **6**(11): 3171.
16. Dimroth F., Grave M., Beutel P., Fiedeler U., Karcher C., Tibbits T.N.D., Oliva E., Siefer G., Schachtner M., Wekkeli A., Bett A.W., Krause R., Piccin M., Blanc N., Drazek C., Guiot E., Ghyselen B., Salvetat T., Tauzin A., Signamarcheix T., Dobrich A., Hannappel T., Schwarzborg K. Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency. *Prog. Photovolt. Res. Appl*. 2014. **22**(3): 277.
17. Fahrenbruch A.L., Bube R.H. *Fundamentals of solar cells: Photovoltaic solar energy conversion*. (New York: Academic Press, 1983).
18. Andreev V.M., Grilikhes V.A., Rumyantsev V.D. *Photovoltaic conversion of concentrated sunlight*. (Chichester: John Wiley, 1997).
19. Shockley W., Queisse, H.J. Detailed balance limit of efficiency of p - n junction solar cells. *J. Appl. Phys*. 1961. **32**(3): 510.
20. Yang M.M., Kim D.J., Alexe M. Flexo-photovoltaic effect. *Science*. 2018. **60**(6391): 904.
21. Johnson R.C., Merrifield R.E. Effects of magnetic fields on the mutual annihilation of triplet excitons in anthracene crystals. *Phys. Rev. B*. 1970. **1**(2): 896.
22. Lee J, Jadhav P., Reusswig P.D., Yost S.R., Thompson N.J., Congreve D.N., Hontz E., Van Voorhis T., Baldo M.A. Singlet exciton fission photovoltaics. *Acc. Chem. Res*. 2013. **46**(6): 1300.
23. Wilson M.W.B., Rao A., Clark J., R.S.S. Kumar, D. Brida, G. Cerullo, R.H. Friend. Ultrafast dynamics of exciton fission in polycrystalline pentacene. *J. American Chem. Soc*. 2011. **133**(31): 11830.
24. Smith M.B., Michl J. Singlet Fission. *Chem. Rev*. 2010. **110**(11): 6891.
25. Alferov Zh.I., Andreev V.M., Rumyantsev V.D. Trends and prospects for the development of solar photovoltaics. *Physics and technology of semiconductors*. 2004. **38** (8): 937. [in Russian].
26. Ryvkin S.M. *Photoelectric phenomena in semiconductors*. (Moscow: Fizmatgiz, 1963).
27. Dzharfarov T.D. *Photostimulated Atomic Processes in Semiconductors*. (Moscow: Energoatomizdat, 1984).
28. Bauer T. *Thermophotovoltaics: Basic Principles and Critical Aspects of System Design*. (Berlin: Springer-Verlag, 2011).

29. Milichko V.A., Shalin A.S., Mukhin I.S., Kovrov A.E., Krasilin A.A., Vinogradov A.V., Belov P.A., Simovskiy K.R. Solnechnaya fotovol'taika: sovremennoye sostoyaniye i tendentsii razvitiya. *Uspekhi fiz. Nauk.* 2016. **186**(8): 801. [in Russian].
30. Yu G., Gao J., Hummelen J.C., Wudl F., Heeger A.J. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science.* 1995. **270**(5243): 1789.
31. Deibel C., Dyakonov V. Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. *Rep. Prog. Phys.* 2010. **73**(9): 096401.
32. Wu C., Neuner III B., John J., Milder A., Zollars B., Savoy S., Shvets G. Metamaterial-based integrated plasmonic absorber/emitter for solar thermo-photovoltaic systems. *J. Opt.* 2012. **14**(2): 024005.
33. Lenert A., Bierman D.M., Nam Y., Chan W.R., Celanović I., Soljačić M., Wang E.N. A nanophotonic solar thermophotovoltaic device. *Nature Nanotechnology.* 2014. **9**(2): 126.
34. Goetzberger A., Hebling C., Schock H.-W. Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Mater. Sci. Eng., R.* 2003. **40**(1): 1.
35. Green M.A. Photovoltaics: technology overview. *Energy Policy.* 2000. **28**(14): 989.
36. Roedem B. Thin-film PV module review: Changing contribution of PV module technologies for meeting volume and product needs. *Refo-cus.* 2006. **7**(4): 34.
37. Kazmerski L.L. Photovoltaics: A review of cell and module technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 1997. **1**(1,2): 71.
38. Fonash C. *Sovremennyye problemy poluprovodnikovoy fotoenergetiki.* (Moskva: Mir, 1988). [In Russian].
39. Schock H.W. Thin film photovoltaics. *Appl. Surf. Sci.* 1996. **92**: 606.
40. Koltun M.M. *Optika i metrologiya solnechnykh elementov.* (Moskva: Nauka, 1984). [In Russian].
41. Zi S. *Fizika poluprovodnikovykh priborov.* 2 T. (Moskva: Mir, 1984). [In Russian].
42. Brandhorst H.M. Terrestrial solar cell calibration and measurement procedures. In: *Proceedings of the Inter. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (26-29 May, 1977, Luxemburg). P. 745.
43. Gueymard C.A., Myers D., Emery K. Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing. *Solar Energy.* 2002. **73**(6): 443.
44. Terrestrial Photovoltaic Measurement Procedures, Technical Memorandum 73702, NASA, Cleveland, Ohio, 1977.
45. Farenbrukh A., B'yub R. *Solnechnyye elementy: teoriya i eksperiment.* (Moskva: Energoatomizdat, 1987).
46. Gilot J., Wienk M.M., Janssen R.A.J. On the efficiency of polymer solar cells. *Nat. Mater.* 2007. **6**(10): 704.
47. Li G., Shrotriya V., Huang J., Yao Y., Moriarty T., Emery K., Yang Y. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat. Mater.* 2005. **4**(11): 864.
48. Kroon J. M., Wienk M. M., Verhees W. J. H., Hummelen J. C. Accurate efficiency determination and stability studies of conjugated polymer/fullerene solar cells. *Thin Sol. Films.* 2002. **403-404**: 223.
49. Shrotriya V., Li G., Yao Y., Moriarty T., Emery K., Yang Y. Accurate measurement and characterization of organic solar cells. *Adv. Funct. Mater.* 2006. **16**(15): 2016.
50. Cravino A., Schilinsky P., Brabec C.J. Characterization of organic solar cells: the importance of device layout. *Adv. Funct. Mater.* 2007. **17**(18): 3906.

51. Chiang C.K., Fincher C.R., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S.C., MacDiarmid A.G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* 1977. **39**(17): 1098.
52. Shaheen S.E., Ginley D.S., Jabbour G.E. Organic-based photovoltaics: toward low-cost power generation. *MRS Bull.* 2005. **30**(01): 10.
53. Liang Y., Xu Z., Xia J., Tsai S.-T., Wu Y., Li G., Ray C., Yu L. For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.* 2010. **22**(20) E135.
54. Park S.H., Roy A., Beaupre S., Cho S., Coates N., Moon J.S., Moses D., Leclerc M., Lee K., Heeger A.J. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photon.* 2009. **3**(5): 297.
55. Koster L.J.A., Mihailetchi V.D., Blom P.W. Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 2006. **88**(9): 093511.
56. Scharber M.C., Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A.J., Brabec C.J. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-towards 10% energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.* 2006. **18**(6): 789.
57. Yang G., Kampstra K.L., Abidian M.R. High performance conducting polymer nanofiber biosensors for detection of biomolecules. *Adv. Mater.* 2014. **26**(29): 4954.
58. Hempel F., Law J.K.-Y., Nguyen T.C., Munief W., Lu X., Pachauri V., Susloparova A., Vu X.T., Ingebrandt S. PEDOT:PSS organic electrochemical transistor arrays for extracellular electrophysiological sensing of cardiac cells. *Biosens. Bioelectron.* 2017. **93**: 132.
59. Lee S.J., Kim H.P., Yusoff A.R.M., Jang J. Organic photovoltaic with PEDOT: PSS and V₂O₅ mixture as hole transport layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2014. **120**: 238.
60. Kim B.-J., Han S.-H., Park J.-S. Sheet resistance, transmittance, and chromatic property of CNTs coated with PEDOT:PSS films for transparent electrodes of touch screen panels. *Thin Solid Films.* 2014. **572**: 68.
61. Ho K.-Y., Li C.-K., Syu H.-J., Lai Y., Lin C.-F., Wu Y.-R. Analysis of the PEDOT:PSS/Si nanowire hybrid solar cell with a tail state model. *J. Appl. Phys.* 2016. **120**(21): 215501.
62. Ryu K.S., Lee Y.-G., Hong Y.-S., Park Y.J., Wu X., Kim K.M., Kang M.G., Park N.-G., Chang S.H. Poly (ethylenedioxythiophene)(PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor. *Electrochim. Acta.* 2004. **50**(2, 3): 843.
63. Heeger A.J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. **40**(14): 2591.
64. MacDiarmid A.G. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. **40**(14): 2581.
65. Shirakawa H. The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. **40**(14): 2574.
66. Nordén B., Krutmeijer E. The nobel prize in chemistry. 2000: Advanced information.
67. dE Patent App. DE19,883,813,589. Jonas F., Heywang G., Schmidtberg W. Novel polythiophenes, process for their preparation, and their use. 1989.
68. Jonas F., Schrader L. Conductive modifications of polymers with polypyrroles and polythiophenes. *Synth. Met.* 1991. **41** (3): 831.
69. Heywang G., Jonas F. Poly(alkylenedioxythiophene)s – new, very stable conducting polymers. *Adv. Mater.* 1992. **4** (2): 116.
70. Letheby H. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *J. Chem. Soc.* 1862. **15** (0): 161.

71. Jozefowicz M., Yu L.T., Belorgey G., Buvet R. Conductivité Electronique et Propriétés Chimiques de Polyanilines Oligomères. *J. Polym. Sci., Part C. Polym. Symposia*. 1967. **16**(5): 2943.
72. Mamadou I., Yu L.-T., Buvet R. *Compt. rend. l'Acad. Sci. (Paris)* 1974. **279**(23): 931.
73. Bolto B., McNeill R., Weiss D. Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole. *Aust. J. Chem.* 1963. **16**(6): 1090.
74. Dall'Olio A., Dascola G., Varacca V., Bocche V. Electron paramagnetic resonance and conductivity of an electrolytic oxypyrrole (pyrrole polymer) black. *Compt. rend. l'Acad. Sci.* 1968. **C267**: 433.
75. Diaz A.F., Kanazawa K.K., Gardini G.P. Electrochemical polymerization of pyrrole. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979. **14**: 635.
76. Elschner A., Kirchmeyer S., Lövenich W., Merker U., Reuter K. *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer* (Boca Raton: CRC Press, 2011).
77. Natta G., Mazzanti G., Corradini P. Polimerizzazione stereospecifica dell'acetilene. *Atti. Accad. Naz. Lincei Rend. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.* 1958. **25**(8): 3.
78. Skotheim T.A., Reynolds J.R. *Handbook of conducting polymers: conjugated polymers processing and applications, Third Edition* (Boca Raton: CRC Press, 2007).
79. Hatano M., Kambara S., Okamoto S. Paramagnetic and electric properties of polyacetylene. *Journal of Polymer Science* 1961. **51**(156): S26.
80. Chiang C.K., Fincher C.R., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S.C., MacDiarmid A.G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* 1977. **39**(17): 1098.
81. Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977. **16**: 578.
82. Ito T., Shirakawa H., Ikeda S. Thermal cis-trans isomerization and decomposition of polyacetylene. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1975. **13**: 1943.
83. Naarmann H., Theophilou N. New process for the production of metal-like, stable polyacetylene. *Synth. Met.* 1987. **22** (1): 1.
84. Kovacic P., Jones M.B. Dehydro coupling of aromatic nuclei by catalyst-oxidant systems: poly(p-phenylene). *Chem. Rev.* 1987. **87**(2): 357.
85. Kovacic P., Kyriakis A. Polymerization of benzene to p-polyphenyl. *Tetrahedron Lett.* 1962. **3**(11): 467.
86. Ivory D.M., Miller G.G., Sowa J.M., Shacklette L.W., Chance R.R., Baughman R.H. Highly conducting charge-transfer complexes of poly(p-phenylene). *J. Chem. Phys.* 1979. **71**(3): 1506.
87. Nalwa H.S. *Advanced Functional Molecules and Polymers. Volume 3: Electronic and Photonic Properties.* (CRC Press, 2001).
88. Shacklette L.W., Elsenbaumer R.L., Chance R.R., Sowa J.M., Ivory D.M., Miller G.G., Baughman R.H. Electrochemical doping of poly-(p-phenylene) with application to organic batteries. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982. **6**: 361.
89. Zhu L.M., Lei A.W., Cao Y.L., Ai X.P., Yang H.X. An all-organic rechargeable battery using bipolar polyparaphenylene as a redox-active cathode and anode. *Chem. Commun.* 2013. **49**(6): 567.
90. Grem G., Leditzky G., Ullrich B., Leising G. Realization of a blue-light-emitting device using poly(p-phenylene). *Adv. Mater.* 1992. **4**(1): 36.

91. Brédas J.L. Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers. *J. Chem. Phys.* 1985. **82**(8): 3808.
92. Brédas J.L., Thémans B., Fripiat J.G., André J.M., Chance R.R. Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains: An ab initio study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping. *Phys. Rev. B.* 1984. **29**(12): 6761.
93. Ambrosch-Draxl C., Majewski J.A., Vogl P., Leising G. First-principles studies of the structural and optical properties of crystalline poly(para-phenylene). *Phys. Rev. B.* 1995. **51**(15): 9668.
94. Alves-Santos M., Dávila L.Y.A., Petrilli H.M., Capaz R.B., Caldas M.J. Application of standard DFT theory for nonbonded interactions in soft matter: Prototype study of poly-paraphenylene. *J. Comput. Chem.* 2005. **27**(2): 217.
95. Shacklette L.W., Eckhardt H., Chance R.R., Miller G.G., Ivory D.M., Baughman R.H. Solid-state synthesis of highly conducting polyphenylene from crystalline oligomers. *J. Chem. Phys.* 1980. **73**(8): 4098.
96. Armour M., Davies A.G., Upadhyay J., Wassermann A. Colored electrically conducting polymers from furan, pyrrole, and thiophene. *J. Polym. Sci. Part A-1: Polym. Chem.* 1967. **5**(7): 1527.
97. Tourillon G., Garnier F. New electrochemically generated organic conducting polymers. *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 1982. **135**(1): 173.
98. eP Patent App. EP19,890,106,236. Jonas F., Heywang G., Schmidtberg W., Heinze J., Dietrich M. Neue polythiophene, verfahren zu ihrer herstellung und ihre verwendung. 1989.
99. dE Patent App. DE19,883,813,589. Jonas F., Heywang G., Schmidtberg W. Novel polythiophenes, process for their preparation, and their use. 1989.
100. Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J.R. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future. *Advanced Materials.* 2000. **12** (7): 481.
101. Dkhissi A., Beljonne D., Lazzaroni R. Atomic scale modeling of interfacial structure of PEDOT/PSS. *Synth. Met.* 2009. **159**(5-6): 546.
102. Winther-Jensen B., West K. Vapor-Phase Polymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene: A Route to highly conducting polymer surface layers. *Macromolecules.* 2004. **37**(12): 4538.
103. Bubnova O., Khan Z.U., Malti A., Braun S., Fahlman M., Berggren M., Crispin X. Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Nat. Mater.* 2011. **10**(6): 429.
104. Xia Y., Sun K., Ouyang J. Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices. *Adv. Mater.* 2012. **24**(18): 2436.
105. Fabretto M.V., Evans D.R., Mueller M., Zuber K., Hojati-Talemi P., Short R.D., Wallace G.G., Murphy P.J. Polymeric material with metal-like conductivity for next generation organic electronic devices. *Chem. Mater.* 2012. **24**(20): 3998.
106. Kim N., Kang H., Lee J.-H., Kee S., Lee S.H., Lee K. Highly Conductive all-plastic electrodes fabricated using a novel chemically controlled transfer-printing method. *Adv. Mater.* 2015. **27**(14): 2317.
107. Bubnova O., Khan Z.U., Wang H., Braun S., Evans D.R., Fabretto M., Hojati-Talemi P., Dagnelund D., Arlin J.-B., Geerts Y.H., Desbief S., Breiby D.W., Andreasen J.W., Lazzaroni R., Chen W.M., Zozoulenko I., Fahlman M., Murphy P.J., Berggren M., Crispin X. Semi-metallic polymers. *Nat. Mater.* 2014. **13**(2): 190.
108. Shi H., Liu C., Jiang Q., Xu J. Effective approaches to improve the electrical conductivity of PEDOT:PSS: A Review. *Adv. Electronic Mater.* 2015. **1**(4): 1500017.

109. Ha Y.-H., Nikolov N., Pollack S.K., Mastrangelo J., Martin B.D., Shashidhar R. Towards a transparent, highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Adv. Funct. Mater.* 2004. **14**(6): 615.
110. Levermore P., Chen L., Wang X., Das R., Bradley D. Fabrication of highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films by vapor phase polymerization and their application in efficient organic light-emitting diodes. *Advanced Materials.* 2007. **19**(17): 2379.
111. Badre C., Marquant L., Alsayed A.M., Hough L.A. Highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly (styrenesulfonate) films using 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate ionic liquid. *Adv. Funct. Mater.* 2012. **22**(13): 2723.
112. Zhu Z., Liu C., Xu J., Jiang Q., Shi H., Liu E. Improving the electrical conductivity of PEDOT:PSS films by binary secondary doping. *Electronic Mater. Lett.* 2016. **12**(1): 54.
113. Wu F., Li P., Sun K., Zhou Y., Chen W., Fu J., Li M., Lu S., Wei D., Tang X., Zang Z., Sun L., Liu X., Ouyang J. Conductivity enhancement of PEDOT:PSS via addition of chloroplatinic acid and its mechanism. *Adv. Electronic Mater.* 2017. **3**(7): 1700047.
114. Dkhissi A., Louwet F., Groenendaal L., Beljonne D., Lazzaroni R., Brédas J. Theoretical investigation of the nature of the ground state in the low-bandgap conjugated polymer, poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). *Chem. Phys. Lett.* 2002. **359**(5-6): 466.
115. Dkhissi A., Beljonne D., Lazzaroni R., Louwet F., Groenendaal B. Modeling of the solid-state packing of charged chains (PEDOT) in the presence of the counterions (TSA) and the solvent (DEG). *Theor.Chem. Acc.* 2008. **119**(4): 305.
116. Lenz A., Kariis H., Pohl A., Persson P., Ojamae L. The electronic structure and reflectivity of PEDOT:PSS from density functional theory. *Chem. Phys.* 2011. **384**(1-3): 44.
117. Kim E.-G., Brédas J.-L. Electronic evolution of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT): from the isolated chain to the pristine and heavily doped crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. **130**(50): 16880.
118. Car R., Parrinello M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* 1985. **55**(22): 2471.
119. Galli G., Parrinello M. Ab-initio molecular dynamics: principles and practical implementation. In: *Computer Simulation in Materials Science.* (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991).
120. Burkhardt S.E., Rodriguez-Calero G.G., Lowe M.A., Kiya Y., Hennig R.G., Abruna H.D. Theoretical and electrochemical analysis of poly(3,4-alkylenedioxythiophenes): electron-donating effects and onset of p-doped conductivity. *J. Phys. Chem. C.* 2010. **114**(39): 16776.
121. Poater J., Casanovas J., Solá M., Alemán C. Examining the planarity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): consideration of self-rigidification, electronic, and geometric effects. *J. Phys. Chem. A.* 2010. **114**(2): 1023.
122. Wijsboom Y.H., Sheynin Y., Patra A., Zamoshchik N., Vardimon R., Leitun G., Bendikov M. Tuning of electronic properties and rigidity in PEDOT analogs. *J. Mater. Chem.* 2011. **21**(5): 1368.
123. Franco-Gonzalez J.F., Zozoulenko I.V. Molecular dynamics study of morphology of doped PEDOT: from solution to dry phase. *J. Phys. Chem. B.* 2017. **121**(16): 4299.
124. Palumbiny C.M., Liu F., Russell T.P., Hexemer A., Wang C., Müller-Buschbaum P. The crystallization of PEDOT:PSS polymeric electrodes probed in situ during printing. *Adv. Mater.* 2015. **27**(22): 3391.
125. Brédas J., Heeger A. Influence of donor and acceptor substituents on the electronic characteristics of poly(paraphenylene vinylene) and poly(paraphenylene). *Chem. Phys. Lett.* 1994. **217**(5-6): 507.

126. Shalabi A., Aal S.A., Assem M. PEDOTs–PCnBMs polymer–fullerene BHJ solar cells: Quantum mechanical calculations of photovoltaic and photophysical properties. *Nano Energy*. 2012. **1**(4): 608.
127. Chang Y., Lee K., Kiebooms R., Aleshin A., Heeger A. Reflectance of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Synth. Met.* 1999. **105**(3): 203.
128. Dkhissi A., Beljonne D., Lazzaroni R., Louwet F., Groenendaal L., Brédas J.L. Density functional theory and Hartree–Fock studies of the geometric and electronic structure of neutral and doped ethylenedioxythiophene (EDOT) oligomers. *Int. J. Quantum Chem.* 2003. **91**(3): 517.
129. Alemán C., Armelin E., Iribarren J.I., Liesa F., Laso M., Casanovas J. Structural and electronic properties of 3, 4-ethylenedioxythiophene, 3, 4-ethylenedisulfanylfurane and thiophene oligomers: A theoretical investigation. *Synth. Met.* 2005. **149**(2-3): 151.
130. Patra A., Wijsboom Y.H., Zade S.S., Li M., Sheynin Y., Leitus G., Bendikov M. Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). *J. Am. Chem. Soc.* 2008. **130**(21): 6734.
131. Muñoz W.A., Singh S.K., Franco-Gonzalez J.F., Linares M., Crispin X., Zozoulenko I.V. Insulator to semimetallic transition in conducting polymers. *Phys. Rev. B.* 2016. **94**(20): 205202.
132. Eur. Patent 440957. Bayer A.G. New polythiophene dispersions: their preparation and their use. 1991.
133. Kirchmeyer S., Reuter K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *J. Mater. Chem.* 2005. **15**(21): 2077.
134. Yin H.-E., Huang F.-H., Chin W.-Y. Hydrophobic and flexible conductive films consisting of PEDOT:PSS-PBA/fluorine-modified silica and their performance in weather stability. *J. Mater. Chem.* 2012. **22**(28): 14042.
135. Heuer R.W., Wehermann R., Kirchmeyer S. Electrochromic window based on conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate). *Adv. Funct. Mater.* 2002. **12**(2): 89.
136. Aleshin A.N., Williams S.R., Heeger A.J. Transport properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/ poly(styrenesulfonate). *Synth. Met.* 1998. **94**(2) 173.
137. Jonas F., Krafft W., Muys B. Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Conductive coatings, technical applications and properties. *Macromol. Symp.* 1995. **100**(1): 169.
138. De Paoli M.-A., Casalbore-Miceli G., Girotto E.M., Gazotti W.A. All polymeric solid state electrochromic devices. *Electrochim. Acta.* 1999. **44**(18): 2983.
139. Cao Y., Yu G., Zhang C., Menon R., Heeger A.J. Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as the transparent anode. *Synth. Met.* 1997. **87**(2): 171.
140. Ouyang J., Chu C.-W., Chen F.-C., Xu Q., Yang Y. High-conductivity poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film and its application in polymer optoelectronic devices. *Adv. Funct. Mater.* 2005. **15**(2): 203.
141. Yoshika Y., Jabbour G.E. Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers. *Synth. Met.* 2006. **156**(11-13): 779.
142. Fan B., Mei X., Ouyang J. Significant conductivity enhancement of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) films by adding anionic surfactants into polymer solution. *Macromolecules.* 2008. **41**(16): 5971.
143. Dimitriev O.P., Piryatinski Y.P., Pud A.A. Evidence of the controlled interaction between PEDOT and PSS in the PEDOT:PSS complex via concentration changes of the complex solution. *J. Phys. Chem. B.* 2011. **115**(6): 1357.

144. Casado J., Hernandez V., Ramirez F.J., Lopez Navarrete J.T. Ab initio HF and DFT calculations of geometric structures and vibrational spectra of electrically conducting doped oligothiophenes. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*. 1999. **463**(1-2): 211.
145. Zade S.S., Bendikov M. Theoretical study of long oligothiophene dications: bipolaron vs polaron pair vs triplet state. *J. Phys. Chem. B*. 2006. **110**(32): 15839.
146. Zade S.S., Bendikov M. Twisting of conjugated oligomers and polymers: case study of oligo- and polythiophene. *Chem.-Eur. J.* 2007. **13**(13): 3688.
147. Alemán C., Casanovas J. Theoretical investigation of the 3,4-ethylenedioxythiophene dimer and unsubstituted heterocyclic derivatives. *J. Phys. Chem. A*. 2004. **108**(8): 1440.
148. Agalya G., Lv C., Wang X., Koyama M., Kubo M., Miyamoto A. Theoretical study on the electronic and molecular properties of ground and excited states of ethylenedioxythiophene and styrenesulphonic acid. *Appl. Surf. Sci.* 2005. **244**(1-4): 195.
149. Brédas J.L., Wudl F., Heeger A.J. Polarons and bipolarons in doped polythiophene: A theoretical investigation. *Solid State Commun.* 1987. **63**(7): 577.
150. Gangopadhyay R., Das B., Molla M.R. How does PEDOT combine with PSS? Insights from structural studies. *RSC Adv.* 2014. **4**(83): 43912.
151. Rumbau V., Pomposo J.A., Eleta A., Rodrigues J., Grande H., Mecerreyes D., Ochoteco E. First enzymatic synthesis of water-soluble conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Biomacromolecules*. 2007. **8**(2): 315.
152. Ouyang J. Solution-processed PEDOT:PSS films with conductivities as Indium Tin Oxide through a treatment with mild and weak organic acids. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. **5**(24): 13082.
153. Runge E., Gross E.K.U. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.* 1984. **52**(12): 997.
154. Nagarajan S., Kumar J., Bruno F.F., Samuelson L.A., Nagarajan R. Biocatalytically synthesized poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Macromolecules*. 2008. **41**(9): 3049.
155. Gao F., Ren S., Wang J. The renaissance of hybrid solar cells: progresses, challenges, and perspectives. *Energy Environ. Sci.* 2013. **6**(7): 2020.
156. Bagher A.M. Comparison of organic solar cells and inorganic solar cells. *Int. J. Renewable and Sustainable Energy*. 2014. **3**(3): 53.
157. Vivo P. Doctoral (Science in Technology) Thesis. (Tampere, 2010).
158. Scharber M.C., Sariciftci N.S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Prog. Polym. Sci.* 2013. **38**(12): 1929.
159. Liu X., Chen H., Tan S. Overview of high-efficiency organic photovoltaic materials and devices. *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2015. **52**(C): 1527.
160. Kim M.-S. Ph.D (Materials Science and Engineering) Thesis. (Michigan, 2009).
161. Wonneberger H. Doctoral. (Chem.) Thesis. (Mainz, 2012). [in German].
162. Wright M., Uddin A. Organic–inorganic hybrid solar cells: A comparative review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2012. **107**: 87.
163. Gruber M., Stickler B.A., Trimmel G., Schürer F., Zojer K. Impact of energy alignment and morphology on the efficiency in inorganic–organic hybrid solar cells. *Org. Electron.* 2010. **11**(12): 1999.
164. X. Fan, M. Zhang, X. Wang, F. Yang, X. Meng, Recent progress in organic–inorganic hybrid solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 8694.
165. Mehmood U., Rahman S., Harrabi K., Hussein I.A., Reddy B.V.S. Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2014. **2014**: 1.

166. Cao Y., Bai Y., Yu Q., Cheng Y., Liu S., Shi D., Gao F., Wang P. Dye-sensitized solar cells with a high absorptivity ruthenium sensitizer featuring a 2-(hexylthio) thiophene conjugated bipyridine. *J. Phys. Chem. C*. 2009. **113**(15): 6290.
167. Yella A., Lee H.W., Tsao H.N., Yi C., Chandira A.K., Nazeeruddin M.K., Dia E.W., Yeh C.Y., Zakeeruddin S.M., Grätzel M. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*. 2011. **334**(6056): 629.
168. Mikroyannidis J.A., Stylianakis M.M., Suresh P., Roy M.S., Sharma G.D. Synthesis of perylene monoimide derivative and its use for quasi-solid-state dyesensitized solar cells based on bare and modified nano-crystalline ZnO photoelectrodes. *Energy Environ. Sci.* 2009. **2**(12): 1293.
169. Wu J., Lan Z., Lin J., Huang M., Huang Y., Fan L., Luo G. Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* 2015. **115**(5): 2136.
170. Li B., Wang L., Kang B., Wang P., Qiu Y. Review of recent progress in solidstate dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2006. **90**(5): 549.
171. Song T.-B., Chen Q., Zhou H., Jiang C., Wang H.-H., Yang (Michael) Y., Liu Y., You J., Yang Y. Perovskite solar cells: film formation and properties. *J. Mater. Chem. A*. 2015. **3**(17): 9032.
172. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. **131**(17): 6050.
173. Lin Q., Armin A., Nagiri R.C.R., Burn P.L., Meredith P. Electro-optics of perovskite solar cells. *Nature Photonics*. 2015. **9**(2): 106.
174. Boix P.P., Nonomura K., Mathews N., Mhaisalkar S.G. Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells. *Materials Today*. 2014. **17**(1): 16.
175. Snaith H.J. Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. **4**(21): 3623.
176. Liu Y., Hong Z., Chen Q., Chang W., Zhou H., Song T.-B., Young E., Yang (Michael) Y., You J., Li G., Yang Y. Integrated perovskite/bulk-heterojunction toward efficient solar cells. *Nano Lett.* 2014. **15**(1): 662.
177. Im J.-H., Lee C.-R., Lee J.-W., Parka S.-W., Park N.-G. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*. 2011. **3**(10): 4088.
178. Green M.A., Ho-Baillie A., Snaith H.J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*. 2014. **8**(7): 506.
179. Wang B., Xiao X., Chen T. Perovskite photovoltaics: a high-efficiency newcomer to the solar cell family. *Nanoscale*. 2014. **6**(21): 12287.
180. Baikie T.J. Fang Y., Kadro J.M., Schreyer M., Wei F., Mhaisalkar S.G., Graetzel M., White T.J. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications. *J. Mat. Chem. A*. 2013. **1**(18): 5628.
181. Sum T.C., Mathews N. Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* 2014. **7**(8): 2518.
182. Umebayashi T., Asai K., Kondo T., Nakao A. Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals. *Phys. Rev. B*. 2003. **67**(15): 155405.
183. Mosconi E., Amat A., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., De Angelis F. First-principles modeling of mixed halide organometal perovskites for photovoltaic applications. *J. Phys. Chem. C*. 2013. **117**(27): 13902.
184. Umari P., Mosconi E., De Angelis F. Relativistic GW calculations on CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃SnI₃ perovskites for solar cell applications. *Sci. Rep.* 2014. **4**(1): 4467.

185. Even J., Pedesseau L., Jancu J.-M., Katan C. Importance of spin–orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. **4**(17): 2999.
186. Noh J.H., Im S.H., Heo J.H., Mandal T.N., Seok S.I. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Lett.* 2013. **13**(4): 1764.
187. Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*. 2013. **501**(7467): 395.
188. Jung H.S., Park N.-G. Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices. *Small*. 2014. **11**(1): 10.
189. Di Giacomo F., Zardetto V., D’Epifanio A., Pescetelli S., Matteocci F., Razza S., Di Carlo A., Licoccia S., Kessels W.M.M., Creatore M., Brown T.M. Flexible perovskite photovoltaic modules and solar cells based on atomic layer deposited compact layers and UV-irradiated TiO₂ scaffolds on plastic substrates. *Adv. Energy Mater.* 2015. **5**(8): 1401808.
190. You J., Hong Z., Yang Y.M., Chen Q., Cai M., Song T.-B., Chen C.C., Lu S., Liu Y., Zhou H., Yang Y. Low-temperature solution-processed perovskite solar cells with high efficiency and flexibility. *ACS Nano*. 2014. **8**(2): 1674.
191. Kim B.J., Kim D.H., Lee Y.-Y., Shin H.-W., Han G.S., Hong J.S., Mahmood K., Ahn T.K., Joo Y.-C., Hong K.S., Park N.-G., Lee S., Jung H.S. Highly efficient and bending durable perovskite solar cells: toward a wearable power source. *Energy Environ Sci*. 2015. **8**(3): 916.
192. Green M.A., Ho-Baillie A., Snaith H.J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*. 2014. **8**(7): 506.
193. Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*. 2013. **499**(7458): 316.
194. Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C., Yang W.S., Ryu S., Seok S.I. Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Materials*. 2014. **13**(9): 897.
195. Malinkiewicz O., Yella A., Lee Y.H., Espallargas G.M., Graetzel M., Nazeeruddin M.K., Bolink H.J. Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers. *Nature Photon.* 2013. **8**(2): 128.
196. Ponceca C.S., Savenije T.J., Abdellah M., Zheng K., Yartsev A., Pascher T., Harlang T., Chabera P., Pullerits T., Stepanov A., Wolf J.P., Sundström V. Organometal halide perovskite solar cell materials rationalized: ultrafast charge generation, high and microsecond-long balanced mobilities, and slow recombination. *J. Am. Chem. Soc.* 2014. **136**(14): 5189.
197. Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorg. Chem.* 2013. **52**(15): 9019.
198. Giorgi G., Fujisawa J.-I., Segawa H., Yamashita K. Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: A density functional analysis. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. **4**(24): 4213.
199. Ogomi Y., Kukihara K., Qing S., Toyoda T., Yoshino K., Pandey S., Momose H., Hayase S. Control of charge dynamics through a charge-separation interface for all-solid perovskite-sensitized solar cells. *Chem. Phys. Chem.* 2014. **15**(6): 1062.
200. Stranks S.D., Eperon G.E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M.J.P., Leijtens T., Herz L.M., Petrozza A., Snaith, H.J. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*. 2013. **342**(6156): 341.

201. Wehrenfennig C., Eperon G.E., Johnston M.B., Snaith H.J., Herz L.M. High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites. *Adv. Mater.* 2013. **26**(10): 1584.
202. Snaith H.J., Abate A., Ball J.M., Eperon G.E., Leijtens T., Noel N.K., Stranks S.D., Wang J.T., Wojciechowski K., Zhang W. Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. **5**(9): 1511.
203. Kim H.-S., Park N.-G. Parameters affecting I–V hysteresis of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: effects of perovskite crystal size and mesoporous TiO₂ layer. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. **5**(17): 2927.
204. Nie W., Tsai H., Asadpour R., Blancon J.-C., Neukirch A.J., Gupta G., Crochet J.J., Chhowalla M., Tretiak S., Alam M.A., Wang H.-L., Mohite A.D. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. *Science*. 2015. **347**(6221): 522.
205. Dharani S., Mulmudi H.K., Yantara N., Trang P.T., Park N.G., Graetzel M., Mhaisalkar S., Mathews N., Boix P.P. High efficiency electrospun TiO₂ nanofiber based hybrid organic–inorganic perovskite solar cell. *Nanoscale*. 2014. **6**(3): 1675.
206. Diao F., Liang W., Tian F., Wang Y., Vivo P., Efimov A., Lemmetyinen H. Preferential Attachments of Organic Dyes onto {101} Facets of TiO₂ Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*. 2015. **119**(16): 8960.
207. Lellig P., Niedermeier M.A., Rawolle M.A., Meister M., Laquai F., Müller-Buschbaum P., Gutmann J.S. Comparative study of conventional and hybrid blocking layers for solid-state dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. **14**(5): 1607.
208. Matteocci F., Mincuzzi G., Giordano F., Capasso A., Artuso E., Barolo C., Viscardi G., Brown T.M., Reale A., Di Carlo A. Blocking layer optimisation of poly(3-hexylthiophene) based solid state dye sensitized solar cells. *Organic Electronics*. 2013. **14**(7): 1882.
209. Wang D.H., Morin P., Lee C., Ko Ko Kyaw A., Leclerc M., Heeger A.J. Effect of processing additive on morphology and charge extraction in bulkheterojunction solar cells. *J. Mater. Chem. A*. 2014. **2**(36): 15052.
210. Roberson L.B., Poggi M.A., Kowalik J., Smestad G.P., Bottomley L.A., Tolbert L.M. Correlation of morphology and device performance in inorganic–organic TiO₂–polythiophene hybrid solid-state solar cells. *Coord. Chem. Rev.* 2004. **248**(13-14): 1491.
211. Lee C.-K., Pao C.-W., Chen C.-W. Correlation of nanoscale organizations of polymer and nanocrystals in polymer/inorganic nanocrystal bulk heterojunction hybrid solar cells: insights from multiscale molecular simulations. *Energy Environ. Sci.* 2013. **6**(1): 307.
212. Scharber M.C., Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A.J., Brabec C.J. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells–towards 10 % energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.* 2006. **18**(6): 789.
213. Xiang H., Wei S.-H., Gong X. Identifying optimal inorganic nanomaterials for hybrid solar cells. *J. Phys. Chem. C*. 2009. **113**(43): 18968.
214. Timonov A.M., Vasil'yeva S.V. Elektronnaya provodimost' polimernykh soyedineniy. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal*. 2000. **3**: 33. [in Russian].
215. Andreyeva O.A., Burkova L.A. Issledovaniye mekhanizma khimicheskogo dedopirovaniya provodyashchego polipirrola metodom EPR-spektroskopii. *Fizika tverdogo tela*. 2011. **53**(9): 1826. [in Russian].
216. Chitte H.K., Bhat N.V., Walunj V.E., Shinde G.N. Synthesis of polypyrrole using ferric chloride (FeCl₃) as oxidant together with some dopants for use in gas sensors. *J. sensor technology*. 2011. **1**(2): 47.
217. Heeger A.J. Charge transfer in polymeric systems. Striving toward intrinsic properties. *Faraday Discus. Chem. Soc.* 1989. **88**: 203.

218. Odzhayev V.B., Popok V.N., Azarko I.I. *Fizika elektroprovodyashchikh polimerov*. (Minsk: Belgosuniversitet, 2000). [in Russian].
219. Tager A.A. *Fiziko-khimiya polimerov*. (Moskva: Khimiya, 1968). [in Russian].
220. Hassan S.M., Baker A.Gh., Jafaar H.I. AC electrical conductivity for po-lyaniline prepared in different acidic medium. *Int. j. basic appl. Sci.* 2012. **1**(2): 352.
221. Hendi A.A. AC Conductivity and dielectric measurements of bulk tetracyanoquinoidimethane. *Australian j. basic appl. Sci.* 2011. **5**(7): 380.
222. Hill R.M. Variable-range hopping. *Physica Status Solidi A*. 1976. **34**(2): 601.
223. Olivier G., Mostefa M. Notes on the hopping conduction in granular metals. *J. Physics C: Solid State Phys.* 1984. **17**(32): 5729.
224. Joung D., Khondaker S. I. Efros-Shklovskii variable-range hopping in reduced graphene oxide sheets of varying carbon sp^2 fraction. *Phys. Rev. B*. 201. 286 (23): 235423.
225. Taher Y. B., Oueslati A., Maaloul N. K., Khirouni K., Gargouri M. Conductivity study and correlated barrier hopping (CBH) conduction mechanism in diphosphate compound. *Applied Physics A*. 2015. **120**(4): 1537.
226. Mott N., Devis E. *Elektronnyye protsessy v nekrystallicheskikh veshchestvakh. T. 1.* (Moskva: Mir, 1982). [in Russian].
227. Likharev K. K. Single-electron devices and their applications. *Proceedings of the IEEE*. 1999. 87(4): 606.
228. Xie H., Sheng P. Fluctuation-induced tunneling conduction through nanoconstrictions. *Phys. Rev. B*. 2009. 79(16): 165419.
229. Salkola M.I, Bishop A.R, Trugman S.A, Mustre de Leon J. Correlation-function analysis of nonlinear and nonadiabatic systems: Polaron tunneling. *Phys. Rev. B: Condensed matter*. 199. **51**(14):8878.
230. Trixler F. Quantum Tunnelling to the Origin and Evolution of Life. *Curr Org Chem*. 2013 **17**(16): 1758.
231. Karmakar S., Behera D. Non-overlapping small polaron tunneling conduction coupled dielectric relaxation in weak ferromagnetic $NiAl_2O_4$. *J. Phys. Condens Matter*. 2019. **31**(24): 245701.
232. Saville P. Polypyrrole Formation and use. Defence R&D Canada – Atlantic, Technical memorandum DRDC Atlantic TM 2005-004 January 2005.
233. Gu H., Huang Y., Zhang X., Wang Q., Zhu J., Shao L., Haldolaarachchige N., Young D.P., Wei S., Guo Z. Magnetoresistive polyaniline-magnetite nanocomposites with negative dielectrical properties. *Polymer*. 2012. **53**(3): 801.
234. Chougule M.A., Pawar S.G., Godse P.R., Mulik R.N., Sen S., Patil V.B. Synthesis and characterization of polypyrrole (PPy) thin films. *Soft nanoscience letters*. 2011. **1**(1): 6.
235. Fattoum A., Othman Z.B., Arous M. DC AC conductivity of polyaniline/poly(methyl methacrylate) blends below the percolation threshold. *Materials chem. Phys.* 2012. **135**(1): 117.
236. Bohli N., Gmati F., Mohamed A.B., Vigneras V., Mianc J.-L. Conductivity mechanism of polyaniline organic films: the effects of solvent type and casting temperature. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. **42**(20): 205404.
237. Bishop A.R., Campbell D.K., Fesser K. Polyacetylene and relativistic field theory models. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1981. **77**(1-4): 253.
238. Brazovskii S.A., Kirova N.N. Excitons, polarons and bipolarons in conducting polymers. *JETP Lett.* 1981. **33**(1): 4.

239. Bredas J.L., Chance R.R., Silbey R. Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: polarons in polyacetylene and polyparaphenylene. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 1982. **26**(10): 5843.
240. Su W.P., Schrieffer J.R. Soliton dynamics in polyacetylene. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1980. **77**(10): 5626.
241. Tol A.J.W. The instability of a bipolaron versus two polarons: charge localization in cyclododecathiophene. *Synth. Met.* 1995. **74**(1): 95.
242. Brocks G. Polarons and bipolarons in oligothiophenes: a first principles study. *Synth. Met.* 1999. **102**(1-3): 914.
243. Silva G.M.E. Electric-field effects on the competition between polarons and bipolarons in conjugated polymers. *Phys. Rev. B.* 2000. **61**(16): 10777.
244. Zade S.S., Bendikov M. Theoretical study of long oligothiophene dications: bipolaron vs polaron pair vs triplet state. *J. Phys. Chem. B.* 2006. **110**(32): 15839.
245. Zamoshchik N., Salzner U., Bendikov M. Nature of charge carriers in long doped oligothiophenes: the effect of counterions. *J. Phys. Chem. C.* 2008. **112**(22): 8408.
246. Heeger A.J., Kivelson S., Schrieffer J.R., Su W.P. Solitons in conducting polymers. *Rev. Mod. Phys.* 1988. **60**(3): 781.
247. Bredas J.L., Street G.B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.* 1985. **18**(10): 309.
248. Shimoi Y., Kuwabara M., Abe S., Highly doped nondegenerate conjugated polymers theory using the DMRG method. *Syn. Met.* 2001. **119**: 213.
249. Santos M.J.L., Brolo A.G., Girotto E.M. Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry. *Electrochim. Acta* 2007. **52**: 6141.
250. Dai Y., Blaisten-Barojas E. Energetics, structure, and charge distribution of reduced and oxidized n-pyrrole oligomers: a density functional approach. *J. Chem. Phys.* 2008. **129**: 164903.
251. Dai Y., Blaisten-Barojas E. Monte Carlo study of oligopyrroles in condensed phases. *J. Chem. Phys.* 2010. **133**: 034905.
252. Dai Y., Chowdhury S., Blaisten-Barojas E. Density functional theory study of the structure and energetics of negatively charged oligopyrroles. *Int. J. Quant. Chem.* 2011. **111**: 2295.
253. Lin X., Smela E., Yip S. Polaron-induced conformation change in single polypyrrole chain: an intrinsic actuation mechanism, *Int. J. Quant. Chem.* 2005. **102**: 980.
254. Dai Y., Wei C., Blaisten-Barojas E. Bipolarons and polaron pairs in oligopyrrole dications. *Computational and Theoretical Chemistry.* 2012. **993**: 7.

СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ І ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

В.В. Лобанов, М.І. Терєбінська, О.В. Філоненко, О.І. Ткачук

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
Вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: natbu@ukr.net*

Виснаження як наявних, так і розвіданих запасів мінерального і органічного палива стимулює розвиток сонячної енергетики (сонячної фотовольтаїки, СФ), не пов'язаної із забрудненням навколишнього середовища і порушенням теплового балансу планети.

Розвиток СФ йшов і йде в напрямку збільшення коефіцієнта корисної дії ККД сонячних елементів (СЕ) при дотриманні вимог зниження їхньої вартості, збільшення строку служби і стабільності роботи при зовнішніх умовах, а саме, вологості, хмарності, перепадів температури, тиску і т.д.

В огляді подано класифікацію СЕ по поколінням появи, принципом дії і іншими показниками, зокрема, інтенсивності збирання світла, складу поглинаючого матеріалу, його товщині і т.д. Наведено конкретні варіанти СЕ різних типів. Належна увага приділена способам подолання фундаментальної межі Шоклі-Квейссера, а саме, флексоелектричного, флексо-фотовольтаїчного ефектів, а також процесу синглетного поділу – найбільш перспективному методу підвищення ККД СЕ

Розглянуто основні спеціальні параметри і характеристики СЕ, експериментальні методи їхнього визначення, а також калібрування штучних імітаторів сонячного випромінювання.

Велика увага в огляді приділена використанню провідних полімерів і органо-неорганічних матеріалів в СФ, дана їхня класифікація з акцентом на переваги і недоліки в порівнянні з кремнієвими СЕ. Здійснено короткий екскурс в історію появи і розвитку провідних полімерів (органічних металів) з освітленням методів їх відновлення або окиснення для збільшення електропровідності.

Детально викладені властивості полі(3,4-етилендіокситіофену) (PEDOT) як в ізольованому стані, так і в комплексі з полістиролсульфоновою кислотою (PSS). Описано, визначені з квантовохімічних розрахунків, мікро- і макроскопічні властивості міжмолекулярного комплексу PEDOT:PSS – найбільш вивченого провідного полімера, який відіграє важливу роль в СФ.

Досить повно проаналізовано властивості органо-неорганічних матеріалів, які, за цілком обґрунтованими прогнозами, дозволять найближчим часом досягти економічних показників ефективності СЕ, властивих першому поколінню. Уточнена схема фотогенерації носіїв заряду з донорного і акцепторного матеріалів. Представлені основні властивості СЕ на основі перовскіту, сенсibiliзованих барвниками, і способи їхньої модифікації, спрямовані на підвищення ККД сонячних елементів.

Огляд завершується коротким розглядом механізму провідності в органічних металах з акцентуванням уваги на зв'язку між ступенем їх окиснення і формуванням поляронів і біполяронів у полімерному ланцюзі спряження.

Ключові слова: *сонячні елементи, сонячна фотовольтаїка, межа Шоклі-Квейссера, флексоелектричний ефект, флексо-фотовольтаїчний ефект, синглетний поділ, провідні полімери, екситон, носії струму, донорні матеріали, акцепторні матеріали, органічні метали, ступінь окиснення, механізм провідності, полярони, біполярони, імітатор сонячного випромінювання, полі(3,4-етилендіокситіофен, полістирол-сульфонова кислота, міжмолекулярний комплекс PEDOT:PSS*

SOLAR ELEMENTS BASED ON ORGANIC AND ORGANO-INORGANIC MATERIALS

V.V. Lobanov, M.I. Terebinskaya, O.V. Filonenko, O.I. Tkachuk

*O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
General Naumov Street, 17, Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: natbu@ukr.net*

The depletion of both available and explored reserves of mineral and organic fuel stimulates the development of solar energy (solar photovoltaics, SF), non-associated with environmental pollution and the violation of the thermal balance of the planet. The development of SF went and goes in the direction of increasing the efficiency of solar cells (SE), subject to the requirements of reducing their cost, increasing the service life and stability under changing environmental conditions, namely humidity, cloud cover, temperature drops, pressure, etc.

The review presents a classification of solar cells by generation of appearance, principle of operation and other indicators, in particular, the intensity of the collection of light, the composition of the absorbing material, its thickness, etc. Specific options are given for solar cells of various types. Due attention is paid to ways to overcome the fundamental Shockley-Quisser limit, namely, flexoelectric, flexo-photovoltaic effects, as well as the process of singlet fission - the most promising method for increasing the efficiency of solar cells.

The main special parameters and characteristics of solar cells, experimental methods for their determination, and the calibration of artificial simulators of solar radiation are considered.

Much attention in the review is paid to the use of conductive polymers and organo-inorganic materials in SFs, their classification is given with emphasis on advantages and disadvantages compared to silicon SCs. A brief excursion into the history of the appearance and development of conductive polymers (organic metals) was carried out with coverage of methods for their reduction or oxidation to increase electrical conductivity.

The properties of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) are described in detail in both isolated state and combination with polystyrenesulfonic acid (PSS). The micro- and macroscopic properties of the intermolecular complex PEDOT: PSS, the most studied conductive polymer that plays an important role in SF, are described, determined from quantum-mechanical calculations.

The properties of organo-inorganic materials are sufficiently thoroughly analyzed, which, according to well-founded forecasts, will soon achieve economic indicators of the efficiency of solar cells inherent in the first generation. The scheme of photogeneration of charge carriers from donor and acceptor materials has been refined. The main properties are presented of solar cells based on perovskite, sensitized with dyes, and methods for their modification aimed at increasing the efficiency of solar cells.

The review concludes with a brief discussion on the mechanism of conductivity in organic metals with emphasis on the relationship between the degree of their oxidation and the formation of polarons and bipolarons in the polymer conjugation chain.

Keywords: *solar cells, solar photovoltaics, Shockley-Quayssera limit, flexoelectric effect, flexo-photovoltaic effect, singlet fission, conductive polymers, excitons, current carriers, donor materials, acceptor materials, organic metals, oxidation state, conduction mechanism, polarons, bipolarons, solar radiation simulator, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), polystyrene-sulfonic acid, intermolecular complex PEDOT: PSS.*